

SÉRIE A, N° 2989

N° D'ORDRE :

3861

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YVONNE CHRÉTIEN-BESSIÈRE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ALLOOCIMÈNE,

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*

PRÉVOST.....

ALLARD..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1957

SÉRIE A, N° 2989

N° D'ORDRE :

3861

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YVONNE CHRÉTIEN-BESSIÈRE

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ALLOOCIMÈNE,

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*

PRÉVOST.....

ALLARD..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	GRIVET	T	Radioélectricité.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	PONCIN	T	Mécanique des fluides
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	HIRY	T	Mécanique appliquée.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DUBREIL	T	Arithm. et théorie des nombres.
JOB	T	Chimie générale.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PÉRÈS	T	Mécanique des Fluides et applications.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
LAUCIER	T	Physiologie générale.	JUNG	T	Pétrographie.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	IRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	WIEMANN.....	T	Chimie organique structurale.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
JACQUES BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
PLANTEFOL	T	Botanique.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	HOCART	T	Minéralogie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	J.-P. MATHIEU....	T	Physique (P.C.B.).
WYART	T	Minéralogie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	FRIDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiol. des Fonctions.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	SCHWARTZ	T	Méthodes mathémat. de la Physique.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
FAVARD	T	Mécanique générale	MALAVARD	T	Aviation
COULOMB	T	Physique du Globe.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
KASTLER	T	Physique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
EPHRUSSI	T	Génétique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	ULRICH	T	Physiologie végétale.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
LUCAS	T	Recherches physiques.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	CHADEFAUD	T	Botanique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	DESTIAU	T	Physique (M.P.C.).
MAX MORAND.....	T	Physique.	M ^{lle} LE BRETON...	T	Physiologie générale.
SOLEILLET	T	Physique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LELONG	T	Mathématiques générales
DANJON	T	Astronomie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	FRANÇON	T	Physique (M.P.C.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PETIT	T	Biologie maritime.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
GALLÉN	T	Embryologie.	E. ROCH	T	Géologie.
EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
THELLIER	T	Physique du Globe.	JOLIOT	T	Physique nucléaire et radioactivité.
AUDUBERT	T	Electrochimie.			

Secrétaire Général..... CH. MONIER.

Ces recherches ont été effectuées dans les laboratoires de l'Ecole Normale Supérieure.

Je ne saurais commencer mon exposé sans exprimer à M. le Professeur Dupont ma profonde reconnaissance et lui adresser mes respectueux remerciements pour les directives précieuses qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes travaux.

Qu'il me soit également permis de dire à M. Dulou toute ma gratitude pour les nombreux renseignements qu'il m'a fournis grâce à sa grande érudition.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ALLOOCIMÈNE

Par YVONNE CHRÉTIEN-BESSIÈRE

INTRODUCTION

L'alloocimène est un des terpènes obtenus dans l'isomérisation de l' α -pinène sous l'action de la chaleur. Cette action a été étudiée de façon qualitative depuis très longtemps : Berthelot (1853) ⁽¹⁾, Riban (1875) ⁽²⁾, Wallach (1885) ⁽³⁾, Smith (1927) ⁽⁴⁾, Conant et Carlson (1929) ⁽⁵⁾, Thurber et Johnson (1930) ⁽⁶⁾ chauffèrent de l'essence de térébenthine ou de l' α -pinène en tubes scellés aux environs de 200°-300° et constatèrent l'isomérisation (certains identifièrent le limonène) et la polymérisation du carbure. Adkins (1931) ⁽⁷⁾ marqua un grand progrès : il fit passer l' α -pinène à 300°-400° sur des oxydes de chrome et de cuivre, isola du dipentène et, avec un rendement de 31 à 37,5 p. 100, un carbure acyclique inconnu dont il détermina les constantes physiques. Fischer (1932) ⁽⁸⁾ reprit ce travail en modifiant légèrement le catalyseur (oxydes de cobalt et de thorium) et en confirma les résultats. Arbusov (1934) ⁽⁹⁾ réussit enfin à identifier ce carbure acyclique avec l'alloocimène découvert par Von Romburgh et étudié par Enklaar en 1907 et 1916 ⁽¹⁰⁾; mais il ne détermina pas la structure des carbonés monocycliques toujours présents dans cette pyrolyse.

⁽¹⁾ M. BERTHELOT, *Ann. Chim.*, 1853, **39**, 9.

⁽²⁾ J. RIBAN, *Ann. Chim.*, 1875, **6**, 216.

⁽³⁾ O. WALLACH, *Liebigs Ann.*, 1885, **227**, 277.

⁽⁴⁾ D. F. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 43.

⁽⁵⁾ JAMES B. CONANT et G. H. CARLSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 3465.

⁽⁶⁾ F. H. THURBER et C. H. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 786.

⁽⁷⁾ H. ADKINS et R. CONNOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1091.

⁽⁸⁾ F. FISCHER et H. KOCH, *Brenstoff Chem.*, 1932, **13**, 61.

⁽⁹⁾ B. A. ARBUSOV, *Ber. Chem. Gesells.*, 1934, **67** B, 563.

⁽¹⁰⁾ C. J. ENKLAAR, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1907, **26**, 157; 1916, **36**, 215.

dans laquelle on pompe le pinène liquide. Celui-ci est vaporisé dans le réacteur sans préchauffage.

Adaptation de la méthode de Rummelsburg. — Dans ces laboratoires, la pyrolyse de l' α -pinène n'avait été faite que selon la méthode dite « en phase liquide ». MM. Dupont, Dulou, Desreux et Picoux ⁽¹⁵⁾ opéraient dans un tube en cuivre (longueur, 1 m; diamètre, 25 mm), rempli de toile de cuivre et porté à 340°. L' α -pinène y arrivait à l'état liquide à raison de 100 g par heure (Rendement en alloocimène : 30 p. 100).

Il y a quelques années, dans un appareil analogue, E. Brons ⁽¹⁶⁾

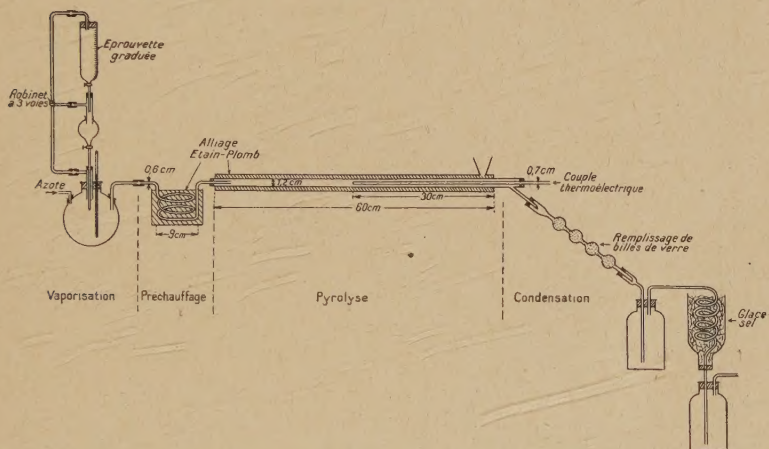


Fig. 1. — Pyrolyse de l' α -pinène en « phase vapeur ».

atteignit un rendement de 40 p. 100 en maintenant, sous une pression de 10 mm de mercure, un débit horaire de 400 cm³ dans le tube porté à 380°-400°.

Le brevet de Rummelsburg n'étant pas très explicite, nous avons essayé de construire un appareil ayant à peu près les mêmes caractéristiques. L' α -pinène vaporisé est entraîné par un courant d'azote dans un préchauffeur. C'est une spirale en acier (diamètre intérieur du tube : 0,6 cm), de 20 cm³ de volume, plongeant entièrement dans un bain métallique. Vient ensuite le tube à pyrolyse, en acier (longueur chauffée, 60 cm; diamètre, 1,2 cm), dans lequel est enfoncée sur une longueur de 30 cm une gaine pour le couple thermoélectrique. Son

⁽¹⁵⁾ G. DUPONT, R. DULOU, V. DESREUX et R. PICOUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 322.

⁽¹⁶⁾ E. BRONS, *Communication*, Paris.

volume utile est de 56 cm³. Une jaquette métallique uniformise la température sur toute la longueur, le chauffage étant assuré par une rampe à gaz. Les gaz sont ensuite condensés.

Résultats obtenus. — Nous allons résumer nos résultats dans des tableaux. Chaque résultat est établi sur un ensemble de manipulations mettant en jeu des volumes d' α -pinène de 150 à 300 cm³. Les rendements en alloocimène sont calculés d'après la courbe représentant la variation des indices de réfraction des mélanges limonène-alloocimène (fig. 2), car la distillation n'a été effectuée qu'en réunissant tous les

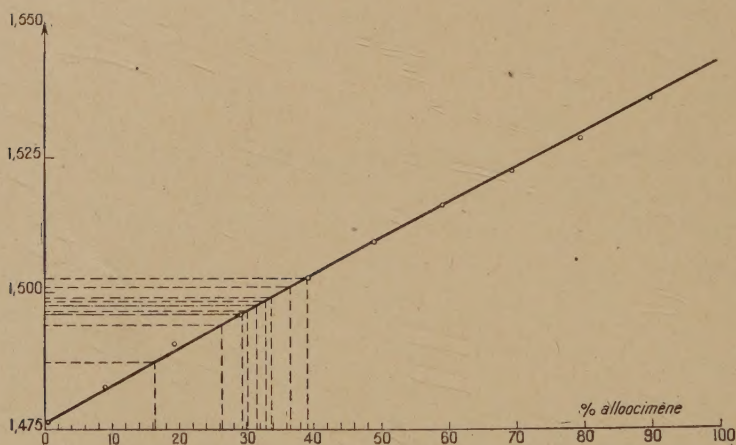


Fig. 2. — Indices de réfraction à 21° des mélanges limonène-alloocimène.

pyrolysats. Ce calcul du rendement est légitimé par le fait que l'indice du limonène est très peu modifié par les proportions présentes d' α -pinène non transformé, d' α et de β -pyronènes. Les indices de ces trois carbures étant de plus légèrement inférieurs ou égaux à celui du limonène, nous avons ainsi une limite inférieure du rendement. Les indices de réfraction des terpènes (n_D^{20}) sont les suivants : α -pinène, 1,4765 ; α -pyronène, 1,4672 ; β -pyronène, 1,4780 ; limonène, 1,476 ; alloocimène, 1,5445.

La vaporisation de l' α -pinène se fait dans tous les cas à 135°-145° et le préchauffage à 305°-320°. Nous ne faisons varier que le débit et la température du four.

TEMPÉRATURE CONSTANTE, DÉBIT VARIABLE

	Température	Débit (cm ³ par heure)	Indice	Rendement p. 100
I . . .	410°-420°	70	1,487	16,4
		100	1,4975	31,6
		600	1,496	29,6
II. . .	450°	660	1,501	36,6
		800	1,4965	30,2
III . .	460°	600	1,4985	33
		800	1,5025	39
		900	1,4975	31,6
IV . .	470°	800	1,5025	39
		900	1,496	29,6

TEMPÉRATURE VARIABLE, DÉBIT CONSTANT

	Débit (cm ³ par heure)	Température	Indice	Rendement p. 100
V. . .	600	410°-420°	1,496	29,6
		460°	1,4985	33
		470°	1,499	33,8
VI . .	800	450°	1,4965	30,2
		460°	1,5025	39
		470°	1,5025	39
VII . .	900	460°	1,4975	31,6
		470°	1,496	29,6

Les rendements étant les mêmes avec la méthode dite « en phase liquide » et celle dite « en phase vapeur » ⁽¹⁴⁾, comparons nos conditions optima avec celles indiquées par les différents auteurs.

- Goldblatt et Palkin : 375°, 260 g par heure (40 p. 100) ⁽¹³⁾;
- Savich et Goldblatt : 473°, contact 0,5 sec (50 p. 100) ⁽¹⁴⁾;
- Nikitin : 400°, contact 4 secondes (40-45 p. 100) ⁽¹⁷⁾;
- Arbusov : 375°, 360 cm³ par heure (40 p. 100) ⁽¹⁸⁾;
- Rummelsburg : 465°, 6 litres par heure (43,5 p. 100) ⁽¹²⁾;
- Brons : 400°, 400 cm³ par heure (40 p. 100) ⁽¹⁵⁾.

Nos conditions optima sont : 460°-470°, 800 cm³ par heure. Si on constate des divergences dans ces conclusions, c'est sans doute qu'il faut considérer, comme l'a fait Rummelsburg, le temps de contact comme un facteur plus essentiel que le débit. Mais nous ne pousserons

⁽¹⁷⁾ V. M. NIKITIN, *J. appl. Chem.*, 1946, **49**, 890.

⁽¹⁸⁾ B. A. ARBUSOV, *Chem. Abstr.*, 1949, 7003.

pas plus loin l'étude de cette pyrolyse : notre but étant de savoir qu'avec une température et un débit élevés la pyrolyse de l' α -pinène donne de l'alloocimène avec un rendement acceptable (40 p. 100), et permet ainsi une préparation rapide et facile de ce carbure.

CHAPITRE II

Première partie.

Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène.

L'action des peracides sur les doubles liaisons est très utilisée en chimie organique. Elle sert à détecter et à doser les doubles liaisons dans un produit de structure inconnue. Evidemment, il ne faut pas admettre les résultats de ce dosage sans le recouper avec les résultats d'autres essais (hydrogénation, ozonolyse, etc.), car cette méthode présente exceptions et anomalies. Nous allons exposer quelques conclusions très bien résumées dans la conférence faite par W. R. Wragg à la Société Chimique de France ⁽¹⁹⁾.

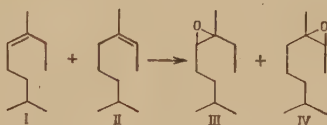
En 1909, Prileschajew découvre la réaction normale de l'acide perbenzoïque sur une double liaison avec formation d'un α -époxyde. D'après Swern (1947), l'atome d'oxygène du peracide étant électrophile, une double liaison substituée par des groupements nucléophiles réagira plus rapidement : le tétraméthyléthylène réagit infiniment plus vite que l'éthylène et les doubles liaisons du type $R - CH = CH_2$ réagissent de façon relativement lente. Dans le cas de plusieurs doubles liaisons isolées, l'oxydation se fait préférentiellement suivant la règle de Swern (limonène). Dans le cas de doubles liaisons conjuguées, l'action est parfois normale (isoprène et acide peracétique ; avec l'acide perbenzoïque, l'oxydation s'arrête à une double liaison).

Mais assez souvent le résultat obtenu ne correspond pas aux normes précédentes : une double liaison peut manquer de réactivité ou bien, pour des raisons que nous ne pouvons pas exposer ici, une double liaison (spécialement du type $RR' = CH = CH_2$) consomme plus d'un équivalent de peracide. Le peracide peut également être consommé par des fonctions autres que les doubles liaisons : des cétones sont transformées en esters, des α -dicétones en anhydrides, etc. Enfin, la consommation de peracide étant normale, le produit final n'est pas l'époxyde attendu : on peut signaler en particulier l'addition directe du peracide sur la double liaison. Muskat et Herrman étudient en détail un des

⁽¹⁹⁾ W. R. WRAGG, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 911.

rares exemples connus de cette action : c'est l'addition de l'acide perbenzoïque sur le *cis*-phénylbutadiène (¹⁹), réf. 65, p. 921). Cet exemple est particulièrement intéressant dans notre cas, comme nous le verrons par la suite.

Étudions d'abord l'action de l'acide perbenzoïque sur une double liaison isolée. En présence de nickel Raney, l'alloocimène fixe deux molécules d'hydrogène et donne le tétrahydromyrcène, mélange des carbures I et II (¹⁴). L'action de l'acide perbenzoïque donne les époxydes correspondants, III et IV ($E_{28} : 90^\circ$) avec un rendement de 84 p. 100. Le dosage d'oxygène-oxirane, par l'acide chlorhydrique dans l'éther absolu (²⁰), correspond à 84 p. 100 de la théorie. Les auteurs (²¹) qui ont fait l'époxyde du diméthyl-2-6 octène-6 ne mentionnent pas si le dosage selon la méthode de Nicolet et Poulter est exact à 100 p. 100.



Passons maintenant à l'étude de l'alloocimène. Y a-t-il réaction préférentielle de l'une des doubles liaisons trisubstituées et, d'autre part, la réaction est-elle normale? Nous effectuons la manipulation dans les conditions habituellement décrites, en observant les proportions nécessaires pour la réaction sur une seule double liaison. Le produit final est une huile jaune très épaisse. Un essai de distillation permet d'isoler : *a*) une partie liquide, contenant de l'alloocimène qui n'a pas réagi et un mélange d'alcool et de cétone en quantités à peu près équivalentes ; *b*) une fraction solide, de l'acide benzoïque. Celui-ci, étant données les conditions de la manipulation, provient sans aucun doute de la décomposition du produit de la réaction ; l'acide perbenzoïque se serait donc fixé sur une double liaison de l'alloocimène.

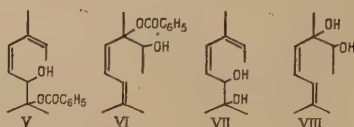
Un premier indice de la présence de la fonction alcool nous est donné par le test au réactif oxine-vanadium (²²) qui est très nettement positif. D'autre part, l'indice d'oxygène-oxirane nul, les indices d'acétyl et de saponification positifs confirment l'hypothèse de l'addition. Il y a dans l'huile un produit possédant une fonction ester et une fonction alcoo

(²⁰) B. H. NICOLET et T. C. POULTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1186.

(²¹) S. NATELSON, S. P. GOTTFRIED et S. KORNBLAU, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1484.

(²²) *Chimie analytique*, 1951, **33**, 308.

dosable par acétylation pyridinée donc secondaire. Les formules V et VI sont donc valables.

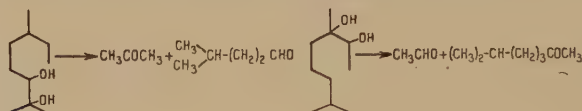


Dans la distillation, l'élimination de l'acide benzoïque prend un atome d'hydrogène à l'un ou l'autre des atomes de carbone voisins formant l'alcool et la cétone qui passent dans la fraction liquide.

Mais quelle double liaison a réagi ? Si la distillation est faite après la saponification du produit brut de la réaction, nous obtenons, outre l'alloocimène qui n'a pas réagi, une fraction assez visqueuse dont l'indice d'acétyle est celui du glycol VII ou VIII (la fonction alcool secondaire est seule dosable). Dans le ballon, il reste une fraction brune importante, sans doute constituée de polymères de l'alloocimène.

Le glycol est hydrogéné et l'indice d'acétyle du glycol saturé est égal à l'indice théorique. Le rendement en glycol saturé par rapport à l'alloocimène atteint quelquefois 20 à 30 p. 100 mais se situe en moyenne entre 15 et 20 p. 100 (sans mettre en jeu la quantité d'alloocimène récupérée).

La coupure de l' α -glycol saturé par le tétracétate de plomb doit nous permettre de choisir entre les deux formules proposées :



Or, dans les produits de coupure, nous identifions la méthyl-6 heptanone-2 grâce à ses dérivés cristallisés (semi-carbazone, dinitro-2-4-phénylhydrazone) comparés avec ceux d'un échantillon authentique de méthylheptanone. De plus, dans le produit de distillation, il reste des traces d'un aldéhyde qui donne un précipité avec le dimédon (F : 138°) mais en quantité trop faible pour permettre une analyse. Cependant, d'après le point de fusion, on peut affirmer qu'il s'agit du dérivé de l'acétaldéhyde. La formule adoptée pour le glycol saturé est donc celle du diméthyl-3-7 octane diol-2-3 (correspondant à VIII) et le monoester benzoïque du glycol qui se forme directement dans la réaction est VI.

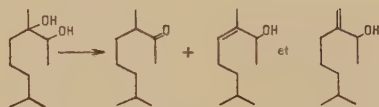
Remarque. — L'action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène est très exothermique. Il se peut qu'au moment de la chute des gouttes de carbure dans la solution de peracide le dégagement de chaleur soit assez fort pour décomposer partiellement celui-ci ; ceci expliquerait en

partie la présence d'alloocimène intact après la réaction. Nous essayons de limiter l'excès d'alloocimène en vérifiant constamment au cours de l'addition du carbure la présence de peracide.

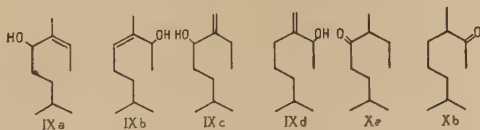
Malgré cela, il reste une certaine proportion de carbure qui n'a pas réagi, l'addition du peracide n'étant pas absolument immédiate. On peut faire une séparation par chromatographie sur alumine neutre. Nous préférons cependant la distillation après saponification qui est une méthode beaucoup plus rapide.

Il reste un point obscur : la quantité d'alloocimène entrant en réaction est toujours très inférieure à la quantité calculée par rapport à l'acide perbenzoïque (de l'ordre de 50 à 60 p. 100). Peut-être nous trouvons-nous dans un cas analogue à celui du diphényl-1-1 éthylène, qui, en présence d'un excès de peracide, en consomme deux équivalents, le produit de cette réaction correspondant à une addition du peracide (¹⁹), réf. 26, 75, p. 919). Mais il est aussi simple et plausible de penser que l'acide perbenzoïque est consommé en quantité importante par une fraction de l'alloocimène qui s'oxyde et se polymérise.

Déshydratation du diméthyl-3-7 octane diol-2-3. — De même que la décomposition du monoester benzoïque du glycol par la distillation donne un mélange d'alcool et de cétone, la déshydratation du glycol saturé, par distillation sur acide oxalique ou sur iode, donne un mélange d'alcool et de cétone en quantités égales. La cétone est identifiée par sa dinitro-2-4 phénylhydrazone (F : 57°-58°) que l'on compare avec celle d'un échantillon de diméthyl-3-7 octanone-2 préparée par A. Duplessis-Kergomard (²³).

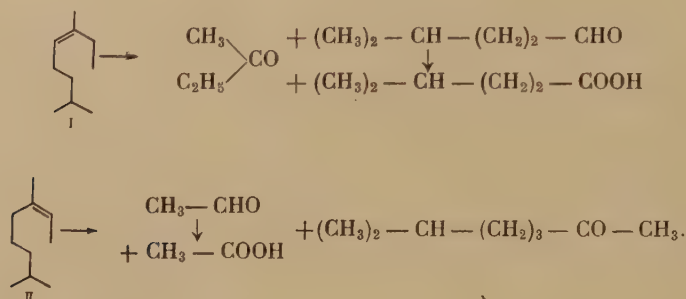


Nous sommes obligés de dire quelques mots au sujet de cette diméthyl-3-7 octanone. Kergomard traite le tétrahydromyrcène I + II (p. 9) par l'acétate mercurique et obtient, par saponification des esters, le mélange des quatre alcools IXa, b, c et d. Par hydrogénation puis oxydation il



(²³) A. DUPLESSIS-KERGOMARD, *Thèse Paris*, 17 juin 1952, 8.

obtient les cétones *Xa* et *Xb*. Les proportions des cétones dans le mélange sont celles des carbures monoéthyléniques dans le tétrahydro-myrène. Nous étudions les carbures par ozonolyse :



Dans les fractions volatiles, nous identifions seulement l'acétaldéhyde (dérivé au dimédon, $F : 138^\circ$; dinitro-2-4 phénylhydrazone, $F : 165^\circ$); mais dans les recristallisations de la phénylhydrazone, nous ne pouvons pas identifier celle de la méthyléthylcétone.

— La fraction neutre et plus lourde distille et donne une dinitro-2-4 phénylhydrazone et une semi-carbazone identiques à celles de la méthylheptanone.

— La fraction acide distille également et a fort mauvaise odeur. L'ester *p*-bromophénacylique fond à 70° et son analyse est celle de l'ester de l'acide iso-hexoïque.

Le rapport d'acide et de cétone distillés est de 1 pour 2,5. Il apparaît ainsi que la forme *Xb* est la plus abondante dans le mélange. Les dérivés de *Xb* cristalliseront plus facilement. Nous obtenons ainsi la dinitro-2-4 phénylhydrazone qui fond à 57° . Ce point de fusion n'est pas modifié par mélange avec le dérivé de la cétone de déshydratation du glycol.

Mais nous n'avons obtenu qu'avec beaucoup de difficultés la semi-carbazone de la diméthyl-octanone de déshydratation. Après plusieurs recristallisations, nous n'avons pas dépassé 70° comme point de fusion (publié 65° ⁽²⁴⁾). Il doit rester une impureté, car ce point de fusion est très inférieur à ceux trouvés dans la littérature : Colonge, 95° ⁽²⁵⁾; Naves, 98° - 99° ⁽²⁶⁾; Price et Meisel, par contre, n'ont obtenu qu'une huile ⁽²⁷⁾.

⁽²⁴⁾ G. DUPONT, R. DULOU et Y. CHRÉTIEN, *Comptes Rendus*, 1954, **238**, 1587.

⁽²⁵⁾ J. COLONGE et J. DREUX, *Comptes Rendus*, 1950, **230**, 1777.

⁽²⁶⁾ Y. R. NAVES, L. DESALBRES et P. ARDIZIO, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1768.

⁽²⁷⁾ C. C. PRICE et S. L. MEISEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1497.

Partie expérimentale.

Préparation de l'acide perbenzoïque. — Méthode classique exposée par G. Braun dans *Synthèses Organiques* ⁽²⁸⁾, avec les modifications de Kolthoff, Lee et Mairs ⁽²⁹⁾. Rendement : 85 p. 100.

Préparation de l'époxyde du tétrahydromyrcène, $C_{10}H_{20}O$. — Après action de 15,2 g de peracide sur 14,6 g de tétrahydromyrcène deux jours à $-5^{\circ}-0^{\circ}$, 84 p. 100 de la quantité théorique de peracide sont consommés.

Poids d'époxyde : 13,6 g. Rendement : 83,6 p. 100.

E_{26} : 90° . E_{36} : $98^{\circ}-100^{\circ}$. n^{19} : 1,425 ⁽²¹⁾.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,93 ; H, 12,70. — Calc. : C, 76,92 ; H, 12,82.

Indice d'oxygène-oxirane : 8,5 p. 100 (calc. : 10,25).

Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène. — Dans la solution de 22,3 g de peracide, faire tomber goutte à goutte à 0° 16,9 g d'alloocimène (il ne reste plus de peracide après cette addition). Nous lavons plusieurs fois au bicarbonate de sodium et à l'eau. Produit obtenu : huile jaune. Indice d'acide : 28. Indice de saponification : 177 (calc. pour le monoester benzoïque du glycol, 204). Indice d'acétyl : 129 (calc. 219). Ces indices sont sujets à des variations importantes suivant les quantités d'alloocimène inattaquées ou polymérisées dans les manipulations.

Distillation après saponification alcoolique :

a) 5 g liquide, légèrement jaune (alloocimène et un peu de b). E_{10} : jusqu'à 130° ; n^{18} : 1,495.

b) 6 g produit visqueux jaune (glycol). E_{10} : $130^{\circ}-133^{\circ}$; n^{18} : 1,455. Indice d'acétyl : 350 (calc. 352).

Rendement en glycol : 29 p. 100 (supérieur à 40 p. 100 en tenant compte du carbure récupéré).

c) Résidu : 5 g.

Hydrogénation du diméthyl-3-7 octadiène-4-6 diol-2-3 en diméthyl-3-7 octane diol-2-3, $C_{10}H_{22}O_2$. — Hydrogénation dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams.

Glycol saturé, incolore et visqueux, E_{10} : 133° ; n^{17} : 1,449. Indice d'acétyl : 353 (calc. 345).

⁽²⁸⁾ G. BRAUN, *Synthèses organiques*, vol. 1, 75.

⁽²⁹⁾ M. KOLTHOFF, T. S. LEE et M. A. MAIRS, *Chem. Abstr.*, 1947, 4960 ; *J. Polymer. Sci.*, 1947, 2, 199.

Coupure du diméthyl-3-7 octane diol-2-3 par le tétracétate de plomb.
— 5,4 g de glycol sont traités par une solution de 13,75 g de tétracétate de plomb dans le mélange acide-anhydride acétique.

Produit obtenu : liquide incolore, E_{45} : 70°. Poids : 3 g (calc. 4 g de méthylheptanone).

Dérivés cristallisés : semi-carbazone, F : 154° (litt. 146° à 158°⁽²¹⁾ (30)).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 22,67. — Calc. pour $C_9H_{19}ON_3$: N, 22,68.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 70°. Ces points de fusion ne sont pas abaissés par mélange avec les dérivés cristallisés de la méthylheptanone.

Déshydratation du glycol saturé. — Distillation sur acide oxalique (15 p. 100 en poids). Le liquide obtenu décolore le brome.

Oximation : 51 p. 100. Acétylation : 45 p. 100.

La cétone de déshydratation ne pouvant être qu'une cétone saturée, c'est l'alcool qui est éthylénique (voir p. 9). Nous n'avions pas assez de produit pour effectuer un spectre Raman qui aurait précisé la nature de la double liaison. Mais nous avons vraisemblablement le mélange de la double liaison secondaire-tertiaire et de la double liaison primaire-tertiaire.

Dérivés cristallisés de la cétone : dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 57°. Semi-carbazone, F : 70°.

Ozonolyse du tétrahydromyrcène. — Manipulation sur 8 g.

a) *Fractions légères* : acétaldéhyde. Dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 165° (litt. 168°). Dérivé avec le dimédon, F : 138° (litt. 140°).

b) *Fraction neutre* : liquide incolore, odeur agréable, E_{45} : 70°-72°.

Poids : 2,5 g. Dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 70°-71°. Semi-carbazone, F : 154°. Points de fusion identiques pour les mélanges avec les dérivés de la méthylheptanone.

c) *Fraction acide* : liquide incolore, odeur très désagréable. Poids : 1 g.

Ester *p*-bromophénacylique, F : 70°-71°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 53,72 ; H, 5,80 ; Br, 25,16. — Calc. pour $C_{14}H_{17}O_3Br$: C, 53,68 ; H, 5,47, Br, 25,52.

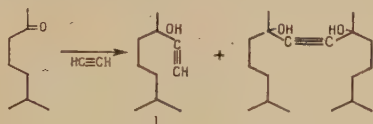
(30) O. WALLACH, *Liebigs Ann.*, 1911, **381**, 91 ; G. DARZENS, *Comptes Rendus*, 1905, **152**, 140.

Deuxième partie.

Synthèse du diméthyl-3-7 octane diol-2-3
et de la diméthyl-3-7 octanone-2.

Dans cette deuxième partie, nous exposerons la synthèse du glycol saturé obtenu et décrit dans la première partie de ce chapitre, ainsi que la synthèse de la cétone saturée obtenue par déshydratation de ce glycol.

Synthèse du diméthyl-3-7 octane diol-2-3. — Nous condensons l'acétylène sur la méthyl-6 heptanone-2 en présence de potasse anhydre dans le méthylal, à -5° , suivant la méthode de préparation d'éthynylcarbinol exposée par MM. Vavon, Dulou et Lozac'h⁽³¹⁾. Nous obtenons un peu de glycol acétylénique qui cristallise, à côté de l'alcool acétylénique I qui nous intéresse (rendement : 78 p. 100).



Cette méthode est plus simple que celle de Sung Wouseng (rendement : 50-55 p. 100)⁽³²⁾, de Rupe et Giesler (rendement : 66-70 p. 100)⁽³³⁾ : la cétone est ajoutée à une suspension d'amidure de sodium dans l'éther anhydre et l'acétylène passe ensuite lentement pendant 24 heures. Des Américains, Price et Meisel⁽²⁶⁾, versent dans de l'éther sec saturé par un courant d'acétylène la cétone avec du sodium et de l'alcool *t*-amylique sec (rendement : 41 p. 100).

Nous hydratons l'éthynylcarbinol en cétone α -alcool II (diméthyl-3-7 octane one-2 ol-3) en présence de sulfate de mercure comme catalyseur. C'est le procédé découvert par M. Kutscheroff en 1881 (il prenait alors le bromure de mercure)⁽³⁴⁾.

Il reste à réduire la fonction cétonique ; la réduction par échange fonctionnel de Verley le permet⁽³⁵⁾. La réaction est lente et le rende-

⁽³¹⁾ G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H, *Manipulations de chimie organique*, 56.

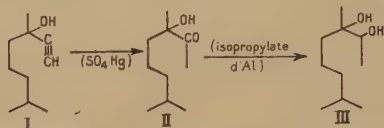
⁽³²⁾ SUNG WOUSENG, *Ann. Chim.*, 1924, **1**, 343.

⁽³³⁾ (1) H. RUPE et L. GIESLER, *Helv. chim. Acta*, 1928, **11**, 656 ; (2) 1928, **11**, 449 ; (3), 1926, **9**, 672.

⁽³⁴⁾ M. KUTSCHEROFF, *Ber. Chem. Gesells.*, 1881, **14**, 1540.

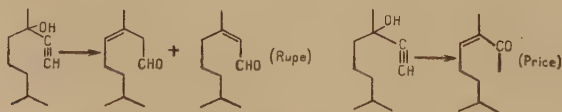
⁽³⁵⁾ A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 537.

ment moyen par rapport à la cétone mise en réaction (25 à 30 p. 100), mais acceptable si l'on tient compte de la cétone récupérée (70 p. 100). Le diméthyl-3-7 octane diol-2-3 III ainsi obtenu est soumis aux mêmes opérations que le glycol dont il a été question dans la première partie de ce chapitre (p. 8 et 12) : c'est-à-dire coupure par le tétracétate de plomb en méthylheptanone et acétaldéhyde, déshydratation par distillation sur l'acide oxalique.



Synthèse de la diméthyl-3-7 octanone-2. — Certains alcools acétyléniques s'isomérisent en cétones éthyléniques par ébullition avec de l'acide formique, suivant le réarrangement de Meyer-Schuster ⁽³⁶⁾. Mais, d'après Rupe ⁽³³⁾, d'autres éthylnylcarbinols s'isomérisent en aldéhydes α - β ou β - γ éthyléniques. Ce réarrangement a d'ailleurs été et est toujours fortement discuté. Fischer et Löwenberg parmi les premiers déclarent que l'isomérisation conduit le plus souvent à une cétone insaturée ⁽³⁷⁾. Dans le cas de l'éthylnylcarbinol dérivé de la cyclohexanone, alors que Rupe indiquait une transformation en aldéhyde α - β insaturé ⁽³³⁾ ⁽²⁾, Hurd et Christ prétendent n'obtenir que de la cétone α - β insaturée ⁽³⁸⁾. Plus tard, Chanley trouve un rendement de 50 p. 100 en cétone α - β éthylénique et 0,8 p. 100 en aldéhyde α - β éthylénique ⁽³⁹⁾.

Dans le cas qui nous intéresse, réarrangement de l'éthylnylcarbinol de la méthylheptanone, Rupe et Giesler ⁽³³⁾ ⁽¹⁾ trouvent 90 p. 100 d'aldéhyde β - γ insaturé et 10 p. 100 d' α - β insaturé, ceci d'après l'oxydation permanganique. Price et Meisel ⁽²⁷⁾ affirment obtenir seulement la cétone α - β insaturée, toutes les réactions caractéristiques des aldéhydes étant négatives. Très récemment, Naves ⁽²⁶⁾ confirme les travaux des Américains.



Cependant, lorsque nous avons effectué cette manipulation en espérant obtenir la cétone éthylénique pure, nous avons distillé, avec un rendement de 85 p. 100, un liquide qui présente des caractères d'aldéhyde :

⁽³⁶⁾ K. H. MEYER et K. SCHUSTER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1922, **55**, 819.

⁽³⁷⁾ F. G. FISCHER et K. LÖWENBERG, *Liebigs Ann.*, 1929, **475**, 183.

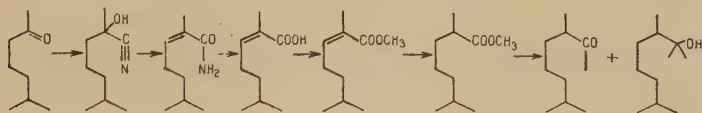
⁽³⁸⁾ C. D. HURD et R. E. CHRIST, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 118.

⁽³⁹⁾ J. D. CHANLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 244.

coloration immédiate et très intense du réactif de Schiff, précipité abondant d'argent avec le réactif de Tollens et formation d'un miroir. Le mélange contient certainement de la cétone α - β éthylénique (diméthyl-3-7 octène-3 one-2) puisque l'oxydation par l'hypobromite de sodium donne une petite quantité d'acide diméthyl-2-6 heptène-2 oïque. Mais la dégradation par cette méthode des cétones α - β éthyléniques n'étant pas quantitative ⁽⁴⁰⁾, nous ne pouvons pas en déduire la proportion de cétone dans le mélange.

Nous essayons une autre voie de synthèse pour obtenir la diméthyl-octanone pure. Nous prenons toujours la méthylheptanone comme matière première. Le cyanure de potassium réagit sur le dérivé bisulfonique pour donner la cyanhydrine correspondante ⁽⁴¹⁾. Nous pensons ensuite déshydrater la cyanhydrine et estérifier le nitrile résultant en une seule manipulation, en adaptant le procédé Alsthom pour la fabrication du méthacrylate de méthyle à partir de la cyanhydrine de l'acétone. La manipulation ne se montrant pas concluante nous procédons par étapes.

En traitant la cyanhydrine par de l'acide sulfurique concentré, l'alcool se déshydrate et simultanément le groupement nitrile s'hydrate. Le résultat de la manipulation est une isomérisation de la cyanhydrine en amide de l'acide diméthyl-2-6 heptène-2 oïque (rendement : 50 p. 100). Le spectre infra-rouge de l'amide possède une bande à 850 cm^{-1} que l'on peut penser être due à la déformation hors du plan d'une double liaison du type $R_1R_2C=CHR_3$. L'amide subit l'hydrolyse alcaline; l'acide est estérifié par le diazométhane puis l'ester est hydrogéné. Sur l'ester saturé, nous faisons réagir une quantité stœchiométrique d'iodure de méthylmagnésium. Mais comme c'est presque toujours le cas dans les réactions identiques, la réaction ne s'arrête pas au stade cétone. Le magnésien continue son action sur la cétone et le mélange finalement obtenu contient de l'ester de départ, 22 p. 100 de cétone (indice d'oxime) et de l'alcool tertiaire (bande I.-R. vers 3300 cm^{-1}).



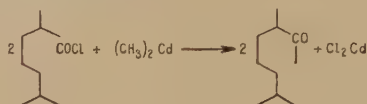
Nous obtenons enfin la cétone pure en faisant réagir le diméthyl-cadmium sur le chlorure de l'acide diméthyl-2-6 heptanoïque ⁽⁴²⁾.

⁽⁴⁰⁾ R. LOCQUIN et R. HEILMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 1112.

⁽⁴¹⁾ A. VERN, McINTOSH, McSEAVEY et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3317.

⁽⁴²⁾ J. CASON et F. PROUT, *Organic Syntheses*, Col. Vol. **3**, 601.

Dérivés cristallisés : dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 57°, identique à celles obtenues précédemment (p. 9, 10). La semi-carbazone précipite ici très rapidement et son point de fusion, 97°, est en accord avec ceux trouvés dans la littérature ⁽²⁵⁾ ⁽²⁶⁾.



Partie expérimentale.

A) Synthèse du diméthyl-3-7 octane diol-2-3. — CONDENSATION DE L'ACÉTYLÈNE SUR LA MÉTHYLHEPTANONE. — Méthode décrite en détail dans le livre de MM. Vavon, Dulou et Lozac'h ⁽³¹⁾. A partir de 60 g de méthylheptanone, nous obtenons :

a) Alcool acétylénique. Poids : 56 g. Rendement : 78 p. 100. E₁₅ : 85°-87 ; n_D¹⁷ : 1,440.

b) Glycol acétylénique. Poids : 11 g. Rendement : 16,6 p. 100. E₁₅ : 180°-185°.

PRÉPARATION DU DIMÉTHYL-3-7 OCTANE ONE-2 OL-3, C₁₀H₂₀O₂. — 30 g d'éthynylcarbinol sont traités par une solution de 5 g de sulfate de mercure dans 100 cm³ d'eau.

a) Alcool acétylénique de départ, poids : 11 g.

b) Cétone α-alcool. Poids : 18,5 g. Rendement : 55,2 p. 100 (87,2 p. 100 en tenant compte de l'alcool récupéré). E₁₅ : 100°-101°.

Dérivés cristallisés : semi-carbazone, F : 126°.

Anal. : Tr p. 100 : C, 57,63 ; H, 10,10 ; N, 18,08. — Calc. pour C₁₁H₂₃O₂N₃ : C, 57,61 ; H, 10,11 ; N, 18,33.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 114°, paillettes orangées.

PRÉPARATION DU DIMÉTHYL-3-7 OCTANE DIOL-2-3, C₁₀H₂₂O₂. — Réduction de 8 g de cétone-alcool en présence de 3 g d'isopropylate d'aluminium et 25 cm³ d'alcool isopropylique. Après deux jours, nous obtenons :

a) Produit de départ. Poids : 4,5 g.

b) Glycol. Poids : 2,5 g. Rendement : 31,2 p. 100 (71 p. 100 en tenant compte du produit récupéré). E₁₅ : 130°-135°.

B) Synthèse de la diméthyl-3-7 octanone-2. — ISOMÉRISATION DE L'ÉTHYNYLCARBINOL. — 20 g d'alcool acétylénique sont traités avec 40 cm³ d'acide formique à 95 p. 100.

Produit obtenu : liquide incolore ; poids : 17 g. Rendement : 85 p. 100. E_{15} : 96°. Réactions très nettement positives des réactifs de Schiff et de Tollens.

Dérivés cristallisés : semi-carbazone, F : 168°-169°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,77 ; H, 10,20 ; N, 19,44. — Calc. pour $C_{11}H_{21}ON_3$: C, 62,52 ; H, 10,02 ; N, 19,89.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone : F : 112°, aiguilles orangées.

Oxydation du mélange isomérisé par l'hypobromite de sodium : on oxyde 9,5 g du mélange et on obtient 0,4 g d'un acide.

Dérivé cristallisé : ester *p*-bromophénacylique, F : 72°.

Anal. : Tr. p. 100 : Br, 23,34. — Calc. pour $C_{17}H_{21}O_3Br$: Br, 22,62.

PRÉPARATION DE LA CYANHYDRINE DE LA MÉTHYLHEPTANONE, $C_9H_{17}ON$. — Manipulation décrite dans (41). Nous utilisons 20 g de méthylheptanone (E_{10} : 60° ; n_D^{21} : 1,413), 60 cm³ de dioxanne, 120 cm³ de solution concentrée de bisulfite de sodium, puis 40 g de cyanure de potassium. On obtient :

a) Méthylheptanone, 4,5 g.

b) Cyanhydrine. Poids : 20 g. Rendement : 83,3 p. 100 (pratiquement quantitatif par rapport à la cétone qui a réagi). E_{15} : 127° ; n_D^{15} : 1,427.

ISOMÉRISATION DE LA CYANHYDRINE EN AMIDE ÉTHYLÉNIQUE. — Vers 60°, on ajoute goutte à goutte 20 g de cyanhydrine à 17 cm³ d'acide sulfurique à 96 p. 100. On chauffe ensuite progressivement jusqu'à 110° et on laisse 1 heure à cette température. Refroidir, verser dans 200 cm³ d'eau, extraire avec beaucoup d'éther.

Amide. Poids : 8 g. Rendement : 50 p. 100. E_{15} : 157°. F : 82° (recristallisation dans l'eau ou mieux alcool-eau ou dans l'éther de pétrole).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,86 ; H, 11,19 ; N, 8,64. — Calc. : C, 69,63 ; H, 11,04 ; N, 9,02.

Spectre U.-V. : pas de maximum visible au-dessus de 212 m μ .

Spectre I.-R. : 3 360 et 3 160 cm⁻¹, NH ; 1 640 cm⁻¹, carbonyle ; 1 610 cm⁻¹, NH₂ ; 1 430 cm⁻¹, C—N ; 850 cm⁻¹, $R_1R_2C = CHR_3$.

HYDROLYSE DE L'AMIDE EN ACIDE DIMÉTHYL-2-6 HEPTÈNE-2 OÏQUE, $C_9H_{16}O_2$, ET DE LA CYANHYDRINE EN ACIDE DIMÉTHYL-2-6 HEPTANE OL-2 OÏQUE, $C_9H_{18}O_3$. — L'amide est hydrolysée par ébullition pendant 6 jours avec une solution de 9 g de potasse dans 200 cm³ d'un mélange hydro-alcoolique à 50 p. 100.

Acide. Poids : 9,5 g. Rendement : 86 p. 100. E_{10} : 135°-138° ; n_D^{15} : 1,446. Anilide, F : 83°-86° (alcool-eau).

Spectre U.-V. : maximum à 214,5 m μ (ϵ : 5 740).

Spectre I.-R. : bande de 2 720 à 2 530 cm⁻¹, pic à 1 690 cm⁻¹, carboxyle.

Dans le cas où nous hydrolysons l'amide seulement distillée, contenant un peu de cyanhydrine, nous obtenons en même temps l'acide-alcool correspondant, l'acide diméthyl-2-6 heptane ol-2 oïque.

E_{28} : 170°-177°. F : 68°-69° après un simple lavage à l'hexane.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,53 ; H, 10,28. — Calc. : C, 62,04 ; H, 10,41.

Spectre I.-R. : pic à 3420 cm^{-1} , hydroxyle ; bande de 2770 à 2540 cm^{-1} , pic à 1715 cm^{-1} , carboxyle.

PRÉPARATION DE L'ESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE DIMÉTHYL-2-6 HEPTANOÏQUE, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. — Estérification de 5,5 g d'acide éthylénique par le diazométhane.

Ester éthylénique. Poids : 5 g. Rendement : 91 p. 100.

Hydrogénation dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams.

Ester saturé. E_{15} : 92°.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM SUR L'ESTER SATURÉ. — La quantité stœchiométrique d'iodure de méthylmagnésium tombe sur 4 g d'ester à 0°.

Produit obtenu : Poids : 3 g. E_{15} : 75°-95°. Oximation : 22 p. 100. Test à l'iodoforme positif.

PRÉPARATION DE L'ACIDE DIMÉTHYL-2-6 HEPTANOÏQUE, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. — Hydrogénation de 4,5 g d'acide éthylénique dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams.

Acide saturé. Poids : 4,25 g. E_{21} : 141°-143° ; E_{31} : 149°-152° ; n_D^{15} : 1,430. Anilide, F : 79°-80° (alcool-eau).

PRÉPARATION DU CHLORURE D'ACIDE, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OCl}$. — A partir de 4 g d'acide.

Chlorure d'acide. Poids : 4 g. Rendement : 90 p. 100. E_{20} : 93° ; E_{28} : 99°-100°.

PRÉPARATION DE LA DIMÉTHYL-3-7 OCTANONE-2, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. — Action du chlorure de cadmium sur le bromure de méthylmagnésium, puis réaction de 4 g de chlorure d'acide avec le diméthylcadmium, d'après les conditions décrites dans *Organic Syntheses* ⁽⁴²⁾.

Cétone. Poids : 1,75 g. Rendement : 50 p. 100. E_{15} : 90° ; E_{23} : 96°.

Dérivés cristallisés : dinitro-2-4 phénylhydrazone, F : 57°.

Semi-carbazone, F : 97°.

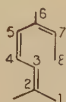
Anal. : Tr. p. 100 : C, 62,16 ; H, 10,79 ; N, 19,57. — Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}_3$: C, 61,93 ; H, 10,87 ; N, 19,70.

Acide. E_{21} : 141°-143° correspondant au chlorure d'acide qui n'a pas réagi.

CHAPITRE III

**Structure du dérivé maléique de l'alloocimène.
Hydrogénation et hydrolyse du dérivé maléique
de l'alloocimène.**

Ce chapitre et le chapitre suivant ont pour but l'étude du dérivé maléique de l'alloocimène. L'alloocimène possédant trois doubles liaisons conjuguées, la condensation d'un philodiène peut se faire en $C^2 - C^5$, en $C^4 - C^7$ ou, ce qui est plus improbable, en $C^2 - C^7$. Suivant la position des substituants (cis ou trans), il y a dans chaque cas deux possibilités.



En appliquant les règles d'Alder sur les synthèses diéniques, nous pouvons simplifier le problème. Alder ⁽⁴³⁾, après de longues études portant d'abord sur les diènes cycliques, puis sur les diènes acycliques, a énoncé des règles qui permettent de prévoir quel sera le composé unique ou le composé principal d'addition. Nous allons exposer brièvement les principes généraux de la synthèse diénique avec les diènes acycliques. Nous ne parlerons pas seulement de l'anhydride maléique (philodiène le plus couramment utilisé) puisqu'au chapitre VI il sera question de diverses synthèses diéniques à partir de l'alloocimène.

I. Principes généraux. — Ces principes sont ainsi résumés dans les publications d'Alder ⁽⁴³⁾ ⁽²⁾ :

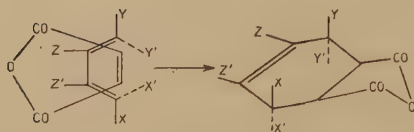
— la réaction est facilitée par l'accumulation maximum des doubles liaisons du diène et du diénophile ;

— la configuration du philodiène se conserve intégralement dans le composé d'addition avec le diène ;

— les diènes acycliques doivent, pour réagir, prendre la forme quasi cyclique, c'est-à-dire que les doubles liaisons du diène doivent se mettre sous la forme cissoïde.

II. Influence de la constitution du diène. — Quelle est l'influence des substituants du diène ? Prenons la formule d'Alder avec l'anhydride maléique.

⁽⁴³⁾ ⁽¹⁾ K. ALDER et M. SCHUMAKER, *Liebigs Ann.*, 1951, **571**, 87 ; ⁽²⁾ 157.



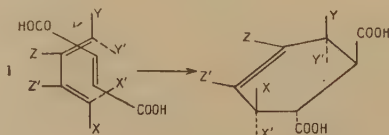
a) X' et Y' . — Lorsque $X' = Y' = H$, la forme quasi cyclique se fait facilement et l'addition n'est pas gênée. Si $X' = CH_3$, C_2H_5 , etc., l'addition se fait plus difficilement, même pour $Y' = H$, et il faut travailler à température plus élevée. Si $X' = Y' = C_6H_5$, la condensation ne semble pas se faire.

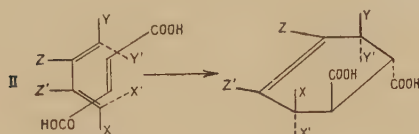
b) X et Y . — Les substituants X et Y , d'après des données expérimentales très nombreuses n'influencent pas l'addition. X et Y se rapprochent des carboxyles de l'anhydride maléique dans la synthèse diénique.

c) Z et Z' . — Les substituants Z et Z' influencent également la condensation mais de façon moins claire. Ainsi le di-*t*-butyle-2-3 butadiène ne réagit pas et le di-*t*-butyle-1-3 réagit. Sans vouloir donner d'explications théoriques, Alder pense, d'après les résultats expérimentaux, que les substituants favorisent la position semi-cyclique dans des chaînes soumises à la libre rotation. Mais si Z et Z' deviennent trop encombrants, ils empêchent la libre rotation et la formation de la configuration semi-cyclique.

III. **Influence de la configuration du philodiène.** — La constitution du philodiène a aussi une influence non négligeable. Lorsqu'on passe de l'anhydride maléique (cas pratiquement idéal par sa constitution rigide) à la série de l'acide acrylique par exemple, la sélectivité de l'addition diminue et ceci d'autant plus que l'on doit élever la température de la réaction.

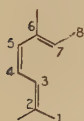
IV. **Limites de validité de la formule générale.** — Enfin, la validité de la formule générale diminue lorsque l'un des trois principes n'est plus absolument satisfait. C'est le cas de la synthèse diénique avec l'acide fumarique : la condition « du schéma d'orientation générale » avec concentration maximum des doubles liaisons du diène et diéno-phile n'est plus réalisée. Il y a disparition de la sélectivité stérique. Les mécanismes I et II sont possibles et se concurrencent effectivement même dans les conditions les plus douces.





Considérons maintenant le cas de l'alloocimène. Ce carbure a quatre formes géométriques possibles. Nous écrivons ici arbitrairement quatre schémas, mais les doubles liaisons peuvent prendre les formes cissoïde et transoïde par libre rotation autour de $C^3 - C^4$ et $C^5 - C^6$.

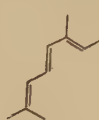
1) Cis C^4
Trans C^6



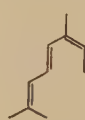
2) Cis C^4
Cis C^6



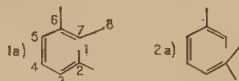
3) Trans C^4
Trans C^6



4) Trans C^4
Cis C^6

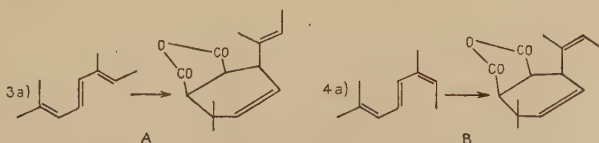


CONDENSATION EN $C^2 - C^7$. — La condensation ne pourrait se faire en $C^2 - C^7$ qu'avec les formes semi-cycliques 1a) et 2a). Hopfield, Hall et



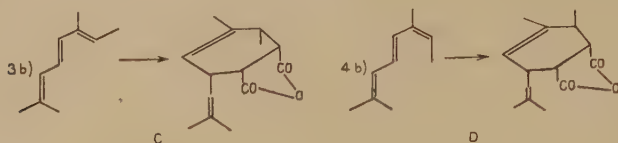
Goldblatt⁽⁴⁴⁾ pensent que ces formes cis C^4 sont peu probables de par la préparation même de l'alloocimène. La pyrolyse de l' α -pinène donne l'alloocimène et celui-ci, pyrolysé, donne les pyronènes. L'alloocimène qui se trouverait sous les formes semi-cycliques au cours de la pyrolyse de l' α -pinène serait transformé en pyronènes. De toute façon, en supposant que les règles d'Adler s'appliquent à ce cas, la synthèse diénique serait assez difficile à cause de la présence du méthyl 1 dans la forme 1a) et impossible à cause des méthyl 1 et 8 dans la forme 2a). Enfin, cela conduirait à un cycle à huit atomes de carbone et il semble que ce soit peu probable.

CONDENSATION EN $C^2 - C^5$. — La condensation pourrait se faire en $C^2 - C^5$ avec les formes trans-cis (4a) et trans-trans (3a), mais gênée dans les deux cas par le méthyl 1.



⁽⁴⁴⁾ J. J. HOPFIELD, S. A. HALL et L. A. GOLDBLATT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 115.

CONDENSATION EN $C^4 - C^7$. — La condensation en $C^4 - C^7$ serait gênée dans la forme trans-cis (4b) par le méthyl 8, mais ne trouverait aucun obstacle dans la forme trans-trans (3b).



L'adduct C peut donc d'ores et déjà être considéré comme le résultat le plus probable de la condensation. Les trois isomères A, B et D ont les mêmes chances de se former d'après leur constitution stérique : ces chances sont beaucoup plus faibles que celles de la formation de C, puisque dans les trois cas un groupe méthyl, soit 1, soit 8, gêne l'addition. Des faits expérimentaux confirment cette conclusion.

La condensation se fait très facilement : il suffit d'ajouter l'anhydride maléique et l'alcoolimène, de tiédir vers 50° pour dissoudre l'anhydride. La réaction démarre à cette température, est très exothermique et on doit la modérer par refroidissement sous un courant d'eau.

Le dérivé maléique ne s'hydrogène pas en présence de nickel Raney. Il ne doit donc pas y avoir de double liaison secondaire-secondaire (cas A et B).

L'ozonolyse du dérivé maléique ne permet d'identifier que l'acétone dans les parties légères. Nous avons déjà effectué cette ozonolyse lorsque Arbusov (⁴⁵) l'a donnée comme preuve unique et irréfutable de la condensation en $C^4 - C^7$. Nous admettons en conséquence la formule C comme la seule valable. Les travaux que nous allons exposer seront une étude du comportement du dérivé maléique plutôt qu'une étude de sa structure.

Deux séries d'études ont déjà été effectuées sur ce dérivé : par Hultzs, en 1939 (⁴⁶), qui ne tira d'ailleurs de ses travaux aucune conclusion sur la structure de l'adduct (Tableau I) et par Brons (¹⁶) qui a opté pour la condensation en $C^4 - C^7$ sans préciser les positions de substituants les uns par rapport aux autres (Tableau II). Ajoutons à ceci qu'Arbusov, en 1934 (⁹), après avoir fait le dérivé maléique, indique sans aucun détail opératoire le point de fusion de l'acide correspondant 154°-154°5; il indique que l'action de l'acide bromhydrique sur celui-ci donne un autre acide, F : 189°-190°.

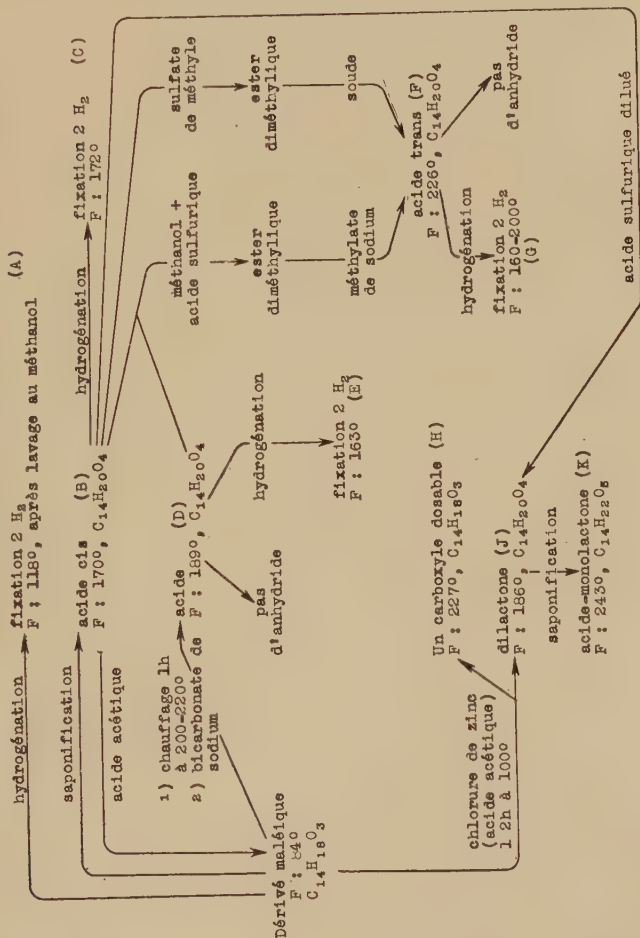
Nous allons reprendre ces différents travaux, en essayant d'éclaircir

(⁴⁵) B. A. ARBUSOV et A. R. VIL'CHINSKAYA, *Zhur. Obshchei Khim.*, 1955, **25**, 168.

(¹⁶) K. HULTZSCH, *Ber. Chem. Gesells.*, 1939, **72** B, 1473.

les points sur lesquels les auteurs ne semblent pas s'accorder; nous comparerons ensuite nos résultats d'hydrogénation et d'hydrolyse du dérivé maléique (Tableaux III et IV) avec ceux déjà obtenus.

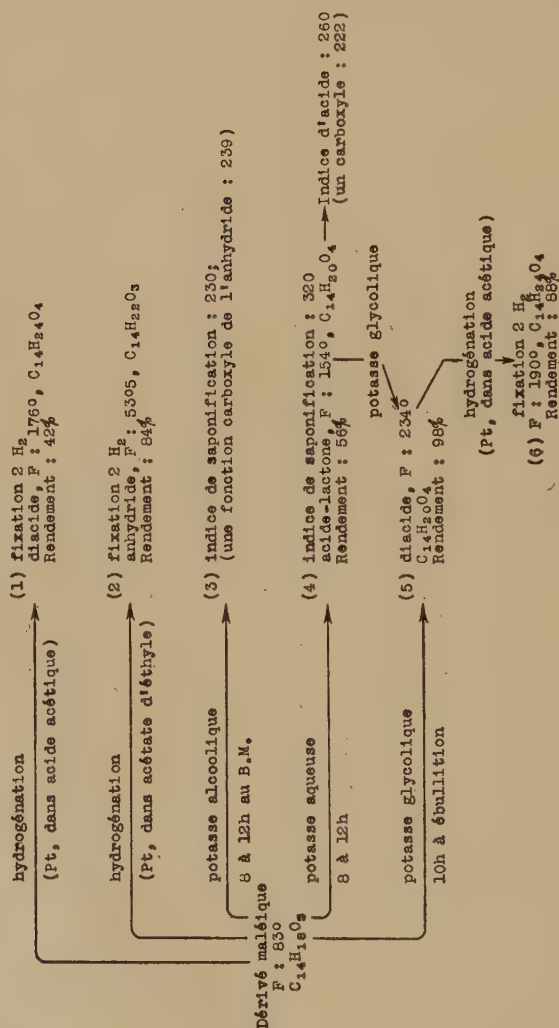
TABLEAU I- TRAVAUX DE HULTZSCH SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE (4e)



HYDROLYSE PAR LA POTASSE AQUEUSE A FROID. — Un traitement à froid par la potasse aqueuse, ou bien aqueuse et additionnée d'un solvant tel que pyridine, dioxanne ou acétone, ne permet de doser qu'une fonction carboxyle. La valeur trouvée dépasse la valeur calculée pour une fonction (300 environ au lieu de 239) mais est de beaucoup inférieure à la valeur calculée pour deux fonctions (478).

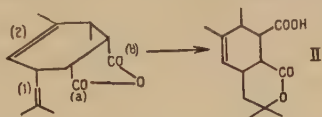
Après le traitement par la potasse à froid et acidification, on isole des cristaux (F : 172°) avec un rendement de 70 à 85 p. 100. L'analyse indique l'addition d'une molécule d'eau sur la fonction anhydride.

TABEAU II.- TRAVAUX DE BRONS SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOCOIMÈNE (10)



Mais il n'existe qu'une fonction acide libre dans ce produit ; le deuxième groupement carbonyle ne peut qu'être estérifié dans un cycle lactonique : la lactone se serait refermée sur une des deux doubles liaisons qui sont chacune en position γ - δ par rapport à l'un ou l'autre des carbonyles.

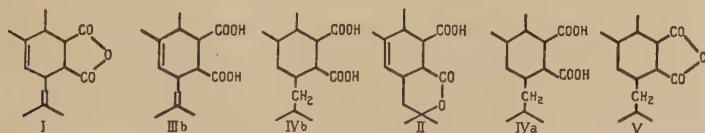
Etant donné la position de la fonction (a) par rapport à la double liaison (1) dans la structure précédemment attribuée au dérivé maléique, il semble normal d'adopter pour l'acide-lactone la formule II :



ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE A FROID. — L'action de la potasse alcoolique à froid ne permet également de doser qu'une fonction carboxyle. Après acidification, on isole une huile jaune que nous ne pouvons pas cristalliser. Cette huile possède une fonction acide et, nous le verrons plus loin, une fonction ester. Des exemples identiques sont d'ailleurs connus et nous en avons un résumé dans un article intitulé : « Indice d'acide et structures des adducts maléiques » (47).

HYDROLYSE PAR LA POTASSE ALCOOLIQUE AU BAIN-MARIE ET PAR LA POTASSE GLYCOLIQUE A 180°. — En élevant la température de la saponification, grâce à la potasse glycolique, on obtient un diacide fondant à 240°, IIIb. A 180°, l'ouverture de l'anhydride demande 3/4 d'heure et non 10 heures comme l'indique Brons. La transformation en diacide se fait également en prolongeant la saponification alcoolique au bain-marie bouillant : après 3 heures, l'indice dépasse 400 et on isole de l'huile qui résulte de la manipulation une petite quantité de cristaux du diacide précédent (F : 240°). Cette cristallisation continue très lentement et le rendement atteint 60 p. 100 environ en cristaux bruts. Nous ne sommes pas ici non plus en accord avec Brons qui indique un indice de saponification de 245 après 12 heures au bain-marie bouillant et ne parle pas d'obtention de cristaux.

HYDROGÉNATION. — L'hydrogénation de l'acide-lactone dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams se fait lentement et conduit à un diacide saturé IVa (F : 175°). Ce même diacide s'obtient par saponification aqueuse à froid prolongée de l'anhydride saturé V (F : 53°), résultat de l'hydrogénation du dérivé maléique dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams.



L'hydrogénation du diacide diéthylénique IIIb dans ces mêmes condi-

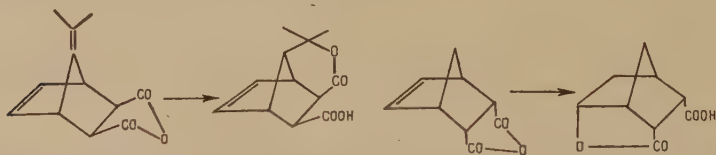
(47) G. BRUS, P. LEGENDRE, LE VAN THOÏ et coll. (Institut du Pin), *Peintures, pigments et vernis*, novembre 1952, 783.

tions donne un deuxième diacide saturé IVb (F : 223°). Ce diacide IVb s'obtient également mais en très mauvais rendements par hydrogénation du dérivé maléique dans l'acide acétique en présence de platine d'Adams; il reste une huile jaune. Si on hydrogène l'adduct dans un mélange anhydride-acide acétique, rien ne cristallise.

ISOMÉRISATION PAR CHAUFFAGE. — Enfin, comme l'a fait Hultsch, nous chauffons le dérivé maléique 1 heure à 200° et nous traitons par le bicarbonate de sodium. Un diacide IIIc, isomère de IIIb (F : 202°), cristallise après acidification (Hultsch, F : 189°). Par hydrogénation dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams, un isomère IVc des diacides saturés IVa et IVb cristallise (F : 162°) (Hultsch, F : 163°).

HYDROLYSE ACIDE DU DÉRIVÉ MALÉIQUE. — Toujours d'après les travaux de Hultsch, nous effectuons l'hydrolyse du dérivé maléique dans l'acide acétique en présence de chlorure de zinc. L'auteur a conclu : « Sous l'action d'acide, l'adduct d'alloocimène additionne de l'eau et il y a lactonisation avec l'une ou l'autre des doubles liaisons. Par action du chlorure de zinc dans l'acide acétique, l'anhydride donne une dilactone. L'eau nécessaire a manifestement été prise à l'acide acétique. Si on opère dans l'anhydride acétique, il ne se forme pas de dilactone... On peut par saponification et acidification soigneuses obtenir l'acide-monolactone. A côté de la dilactone, on obtient un produit (F : 227°) de même formule brute que l'anhydride, dont on ne met en évidence qu'une fonction acide et dont la structure n'est pas éclaircie. La dilactone se forme aussi par ébullition de l'acide de l'adduct avec l'acide sulfurique dilué ».

On trouve dans la littérature des exemples semblables de lactonisation : Alder traite la forme exo de l'adduct maléique du diméthylfulvène par l'acide sulfurique à 50 p. 100 ⁽⁴⁸⁾; il obtient une cis-lactone. De même la forme endo de l'adduct du cyclopentadiène se transforme en acide-lactone (formules ci-dessous).

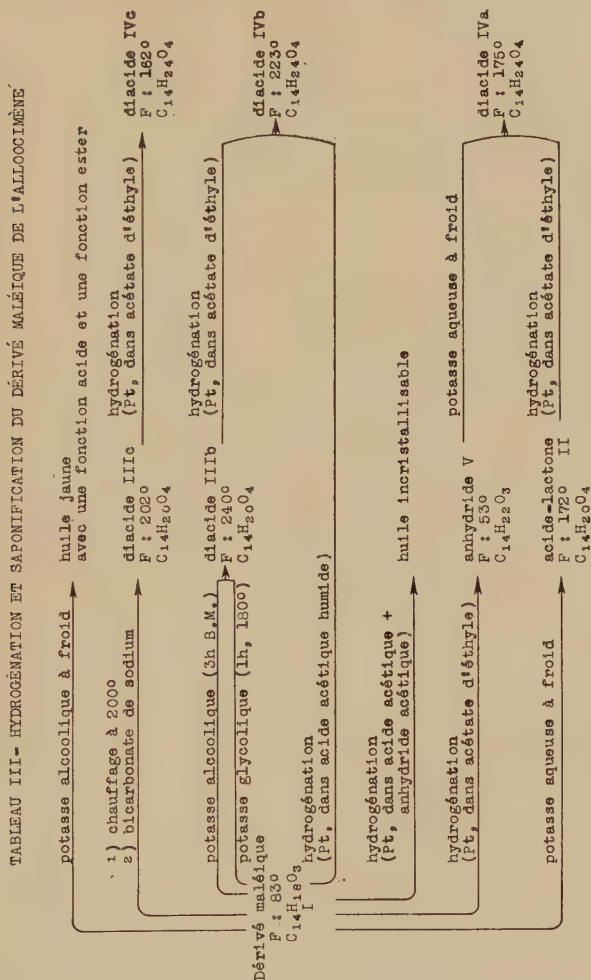


Très récemment encore, des auteurs russes ont traité l'acide cis-méthyl-1 octahydro- Δ^4 naphthalène dicarboxylique-1-2 par de l'acide

⁽⁴⁸⁾ K. ALDER et R. RÜHMANN, *Liebigs Ann.*, 1950, **566**, 1; K. ALDER, M. SCHUMACHER et O. WOLFF, 1950, **570**, 230; 1954, **586**, 110.

acétique saturé par de l'acide chlorhydrique. Ils ont obtenu une lactone ⁽⁴⁹⁾.

Dans le cas du dérivé maléique de l'alloocimène, Hultzsck traite

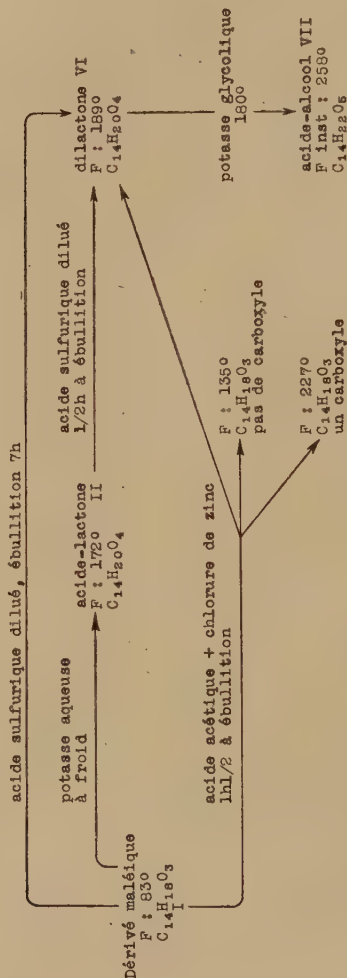


5 g de produit dans l'acide acétique en présence de chlorure de zinc pendant 1/2 heure à 100°. Nous avons pris 25 g de dérivé et nous avons travaillé 1 h. 1/2 à 125°. Nous avons alors isolé trois produits.

⁽⁴⁹⁾ I. N. NAZAROV, V. F. KUCHEROV et W. ANDREW, *Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 4879 ; *Bull. Akad. Sci. U.S.S.R. Div. Chem. Sci.*, 1955, 257 (en anglais).

1) La majeure partie des cristaux (rendement : 30 p. 100) sont constitués d'une dilactone, F : 189° (Hultsch, F : 186°). D'après le spectre I.-R. on peut penser qu'il y a une γ et une δ -lactone, VI.

TABLEAU IV- HYDROLYSE DU DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCCIMÈNE



Les deux autres produits sont en quantités beaucoup plus faibles. Ils ont la même formule brute $C_{14}H_{18}O_3$ que l'anhydride de départ.

2) F : 135°, dans la fraction neutre (neutralisation au bicarbonate de sodium).

Spectre U.-V. : max à $305\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 1,28$ ($\varepsilon = 19$).

Spectre I.-R. : pic intense à 1720 cm^{-1} ; pic très faible à 3480 cm^{-1} .

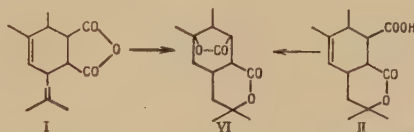
3) F : 227° , dans la fraction acide.

Spectre U.-V. : max à $251\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,05$ ($\varepsilon = 11130$); $339\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 2,72$ ($\varepsilon = 525$).

Spectre I.-R. : bande de 2808 à 2620 cm^{-1} ; pics intenses à 1707 , 1680 et 1636 cm^{-1} .

Dans le cas de ces deux produits, les maxima des spectres U.-V. indiquent la présence de fonctions ou de conjugaisons inexistantes dans le dérivé maléique. Dans les deux cas également, la fonction anhydride a disparu; le produit 3) possède certainement d'après le spectre I.-R. une fonction acide: il semble donc qu'il y ait eu hydratation de la fonction anhydride suivie sans doute d'une déshydratation sous l'action du chlorure de zinc (les structures des produits 2) et 3) sont à approfondir).

Le dérivé maléique lui-même, par traitement avec de l'acide sulfurique dilué pendant 7 heures à ébullition, donne directement la dilactone VI, avec un rendement pratiquement quantitatif. Nous obtenons encore ce produit par traitement de l'acide-lactone II avec de l'acide sulfurique dilué pendant $1/2$ heure à ébullition. D'après les résultats analytiques, nous pouvons écrire :



Etablissons maintenant quelques rapports entre nos résultats et ceux précédemment obtenus :

— Ce que Hultzscht appelle acide cis, F : 170° (B), est sans doute l'acide-lactone de Brons, F : 154° (4), l'acide d'Arbusov, F : $154^\circ 5$ et notre acide-lactone, F : 172° II. Notre produit d'hydrogénation IVa, F : 175° , correspond à celui de Hultzscht, F : 172° (C).

— Brons a comparé son produit (1) d'hydrogénation du dérivé maléique dans l'acide acétique, F : 176° , au produit (C) de Hultzscht qui est en fait l'acide-lactone hydrogéné, F : 172° . Or, nous trouvons pour le produit d'hydrogénation dans l'acide acétique, IVb, F : 223° .

— L'acide (D), F : 189° , de Hultzscht, obtenu par chauffage de l'anhydride est notre acide IIIc, F : 202° ; les acides saturés sont identiques : Hultzscht (E), F : 163° et IVc, F : 162° .

Nous ne pouvons pas savoir à quel produit correspond le dérivé (A) de Hultzscht, F : 118° , car il n'y a aucune indication de manipulation. Nous devons certainement attribuer les quelques différences de points de fusion à des difficultés de cristallisations des différents acides.

Enfin, l'hydrolyse acide du dérivé maléique nous a donné les résultats obtenus par Hultsch, mais, ayant travaillé sur des quantités plus importantes, nous avons pu séparer un troisième produit, F : 135°, en dehors de la dilactone et de l'acide, F : 227°.

Partie expérimentale.

Préparation du dérivé maléique de l'alloocimène, $C_{14}H_{18}O_3$. — 1) Pour des quantités de l'ordre du dixième de molécule, nous opérons comme ont opéré Hultsch ⁽⁴⁶⁾ et après lui les Américains Goldblatt et Pal-kin ⁽¹³⁾, c'est-à-dire que nous distillons après condensation.

Rendement : 80-85 p. 100. E_{12} : 194°. Recristallisation dans l'hexane ou dans le mélange hexane-tétrachlorure de carbone, F : 83°.

2) Pour des quantités de l'ordre d'une molécule, nous introduisons une variante pour isoler le dérivé maléique des produits de départ. En distillant une grande quantité de dérivé, nous aurions une isomérisation. Après la condensation, nous refroidissons le mélange vers 50° (température inférieure au point d'ébullition de l'hexane); il reste en surfusion. Le verser dans son poids d'hexane. Refroidir complètement en agitant vigoureusement. Rendement : 75 p. 100, petits cristaux légèrement jaunâtres. Laisser reposer les eaux-mères une nuit, des cristaux quelquefois plus colorés précipitent. Rendement global : 85 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,71; H, 7,87. — *Calc.* : C, 71,77; H, 7,74.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : anhydride à 1 843 et 1 770 cm^{-1} ; deux pics de faibles intensités (1 667, 1,636 cm^{-1}), doubles liaisons.

Propriétés chimiques :

— Indice de saponification aqueuse à froid (calc. pour l'ouverture complète de l'anhydride : 478). Tr. : solvant acétone, 300 ± 1 p. 100; solvant pyridine, 305 ± 5 p. 100; solvant dioxanne, 325 ± 2 p. 100.

— Indice de saponification alcoolique à froid. Solvant éther, acétone ou pyridine, 255 ± 2 p. 100; solvant dioxanne, résultats moins constants, 260 à 300.

— Indice de saponification aqueuse, 1,30 h. dans un bain d'huile à 120°. Sans solvant, 330 ± 3 p. 100; en présence de pyridine, 400 ± 3 p. 100.

— Indice de saponification alcoolique, 3 heures au bain-marie bouillant. Sans solvant, 405 ± 2 p. 100; en présence de pyridine, 460 ± 3 p. 100.

— Indice de saponification glycolique, $3/4$ d'heure à 170° . 470 ± 1 p. 100.

— Hydrogénation : a) dans l'alcool, en présence de nickel Raney, pas d'absorption d'hydrogène.

b) Dans l'acétate d'éthyle, en présence de platine d'Adams, absorption lente de $2H_2$.

Produit obtenu : gros cristaux blancs (acétate d'éthyle), F : 53° , V.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,32 ; H, 9,18. — Calc. pour $C_{14}H_{22}O_3$: C, 70,55 ; H, 9,31. La saponification de cet anhydride saturé donne un diacide, F : 175° , 1Va.

c) Dans l'acide acétique glacial en présence de platine d'Adams : absorption rapide de $2H_2$. Obtenu : huile + cristaux.

Cristaux. Diacide, F : 223° (acétate d'éthyle ou alcool-eau).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,69 ; H, 9,57. — Calc. pour $C_{14}H_{24}O_4$: C, 65,59 ; H, 9,44.

Spectre I.-R. : bande de 2770 à 2600 cm^{-1} , 1694 cm^{-1} .

d) Dans le mélange 1 anhydride-1 acide acétique en présence de platine d'Adams, même absorption. Obtenu une huile incristallisable.

Préparation de l'acide lactone mono-éthylénique, II, $C_{14}H_{20}O_4$. — Traitement à température ambiante de 5 g de dérivé maléique par un excès de potasse aqueuse N à 2 N. Produit obtenu : masse très peu colorée qui cristallise. La cristallisation parfois lente peut être aidée par agitation avec quelques gouttes d'hexane. Nous n'avons pas trouvé de solvant de recristallisation, mais un lavage au benzène froid donne des cristaux très blancs.

Poids : 4,5 g. Rendement : 85 p. 100. F : 172° .

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,04 ; H, 8,31. — Calc. : C, 66,64 ; H, 7,99.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : bande de 2734 à 2545 cm^{-1} , 1684 cm^{-1} , carboxyle ; 1707 cm^{-1} , δ -lactone.

Ces deux dernières fréquences sont légèrement déplacées vers les faibles fréquences (environ 20 cm^{-1}). On pourrait supposer l'existence d'une faible liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène du carboxyle et l'atome d'oxygène du carbonyle de la lactone.

Indice d'acide : 221 (calc. pour une fonction acide : 222,2).

Hydrogénation. Dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams, absorption lente de $2H_2$. Diacide saturé, F : 175° (acétate

d'éthyle); le mélange avec le diacide obtenu par saponification de l'anhydride saturé conserve le même point de fusion.

Diacide saturé, IVa, $C_{14}H_{24}O_4$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,57 ; H, 9,12. — *Calc.* : C, 65,59 ; H, 9,44.

Spectre I.-R. : bande de 2750 à 2550 cm^{-1} , bande avec deux pics à 1703 et 1680 cm^{-1} .

Indice d'acide : 415 (calc. 437,5).

Préparation du diacide diéthylénique, IIIb, F : 240°. Acide diméthyl-3-4 isobutylène-6 cyclohexène- Δ^4 dicarboxylique-1-2, $C_{14}H_{20}O_4$. — a) Saponification glycolique du dérivé maléique à 170°-175°, pendant 3/4 d'heure. A partir de 10 g, on obtient 10 g de cristaux (à purifier).

Rendement : 93 p. 100. F : 240° (acétone-eau ou alcool-eau).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,78 ; H, 7,94. — *Calc.* : C, 66,64 ; H, 7,99.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : bande de 2760 à 2600 cm^{-1} , bande avec deux pics à 1717 et 1694 cm^{-1} .

Indice d'acide : 445 (calc. : 444).

Hydrogénation : dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams, absorption de $2H_2$.

Diacide hydrogéné, $C_{14}H_{24}O_4$, IVb. F : 223° (acétate d'éthyle ou alcool-eau).

Le mélange avec l'acide obtenu par hydrogénation du dérivé maléique dans l'acide acétique conserve le même point de fusion.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 65,76 ; H, 9,40. — *Calc.* : C, 65,59 ; H, 9,44.

b) Saponification alcoolique du dérivé maléique, 2 heures au bain-marie bouillant. Pour l'identification, on essore les premiers cristaux qui précipitent : ce sont les mêmes que ceux obtenus par la saponification glycolique. Après un laps de temps de quelques mois, l'huile se prend en masse. A partir de 2,5 g de dérivé, on essore 1,5 g. de produit brut. Rendement : 55,5 p. 100.

Préparation du diacide, F : 202°, $C_{14}H_{20}O_4$, IIIc. Isomérisation par la chaleur du dérivé maléique. — Après chauffage du dérivé maléique à 200° pendant 1 heure, il n'y a plus de cristallisation possible. Par traitement au bicarbonate puis acidification, on obtient le diacide correspondant à l'anhydride isomérisé. F : 202°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,78 ; H, 8,05. — *Calc.* : C, 66,64 ; H, 7,99.

Spectre I.-R. : bande de $2\,780$ à $2\,600\text{ cm}^{-1}$, bande de $1\,717$ à $1\,694\text{ cm}^{-1}$.

Indice d'acide : 428 (calc. : 444).

Hydrogénation : dans l'acétate d'éthyle en présence de platine d'Adams, absorption de 2H_2 .

Diacyde saturé, $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$, IVc. F : 162° (acétate d'éthyle).

Spectre I.-R. : bandes de $2\,748$ à $2\,568\text{ cm}^{-1}$ et de $1\,717$ à $1\,703\text{ cm}^{-1}$.

Préparation de la dilactone, F : 189° , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$, VI. — a) HYDROLYSE DU DÉRIVÉ MALÉIQUE PAR L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ. — 5 g de dérivé maléique sont traités à ébullition par 25 cm^3 d'acide sulfurique dilué ($0,5\text{ cm}^3$ d'acide à $96\text{ p. }100$ dans 25 cm^3 de solution). Réaction en phase hétérogène. Après 7 heures d'ébullition, la masse pratiquement insoluble dans la quantité d'eau utilisée est cristallisée.

Obtenu : $3,25\text{ g}$ après recristallisation dans l'alcool. Rendement : $64\text{ p. }100$ (pratiquement quantitatif en produit brut). F : 189° .

Anal. : Tr. p. 100 : C, $66,75$; H, $8,05$. — Calc. : C, $66,64$; H, $7,99$.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : $1\,760\text{ cm}^{-1}$, γ -lactone ; $1\,698\text{ cm}^{-1}$, δ -lactone (fréquence faible).

Indice d'acide nul. Indice de saponification à froid : consommation d'un équivalent de potasse, une des fonctions lactones est dosable dans ces conditions.

Action de la potasse glycolique : on isole des cristaux d'un acide-alcool-lactone, se décomposant à partir de 220° . F instantanée : 258° .

Acide-alcool-lactone, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5$, VII.

Anal. : Tr. p. 100 : C, $62,39$; H, $8,32$. — Calc. : C, $62,20$; H, $8,20$.

Spectre I.-R. : $3\,350\text{ cm}^{-1}$, hydroxyle ; bande de $2\,795$ à $2\,550\text{ cm}^{-1}$, OH du carboxyle ; bande de $1\,720$ à $1\,680\text{ cm}^{-1}$, carbonyles du carboxyle et de la lactone.

Indice d'acide : 200 (calc. : 207).

b) ISOMÉRISATION DE L'ACIDE-LACTONE II SOUS L'ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ. — Les conditions sont les mêmes que celles de l'hydrolyse du dérivé maléique.

c) HYDROLYSE DU DÉRIVÉ MALÉIQUE DANS L'ACIDE ACÉTIQUE EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE ZINC. — En traitant 5 g de dérivé maléique par 10 g d'acide acétique et $0,25\text{ g}$ de chlorure de zinc (conditions indiquées par Hultzsch), une demi-heure à 100° , nous obtenons bien une certaine quantité de dilactone, mais nous récupérons également du produit de départ. Si nous chauffons le dérivé maléique et l'acide acétique sans

chlorure de zinc, dans les mêmes conditions, nous récupérons le dérivé maléique.

Nous traitons 25 g de dérivé, 50 g d'acide acétique, 1,25 g de chlorure de zinc pendant 1 h. 1/2 à 125° (ébullition). Nous versons dans l'eau et extrayons à l'éther. Il se forme un précipité blanc (Fraction I). L'éther, lavé au bicarbonate de sodium, contient une fraction neutre (Fraction II). La partie aqueuse est acidifiée (Fraction III).

Fraction I :

8,65 g de dilactone, F : 189°, VI.

Fraction II :

9,9 g d'huile et 5,3 g de cristaux. Par des recristallisations fractionnées dans l'alcool et dans l'alcool-eau, nous obtenons une petite quantité de dilactone et un produit, F : 135°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,62 ; H, 7,81. — Calc. pour $C_{14}H_{18}O_3$: C, 71,77 ; H, 7,74.

Spectres U.-V. et I.-R., voir p. 29.

Fraction III :

1,65 g d'huile et 1 g de cristaux, F : 227°.

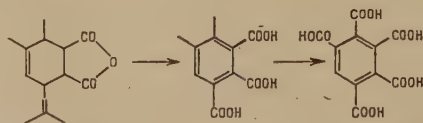
Anal. : Tr. p. 100 : C, 71,55 ; H, 7,65. — Calc. pour $C_{14}H_{18}O_3$: C, 71,77 ; H, 7,74.

Spectres U.-V. et I.-R., voir p. 29.

CHAPITRE IV

Bromuration du dérivé maléique de l'alloocimène.

La plupart des réactions dont nous parlerons dans ce chapitre et le suivant devaient à l'origine résoudre ce problème : nous voulions prouver la structure du dérivé maléique par une méthode autre que l'ozonolyse ; c'est-à-dire former un produit avec un noyau benzénique dont nous oxyderions ultérieurement les chaînes latérales pour obtenir finalement l'acide diméthyl-4-5 tricarboxylique-1-2-3 ou l'acide benzène pentacarboxylique.



Les déshydrogénations de noyaux hydroaromatiques se font le plus

souvent par bromuration à l'aide de la N-bromosuccinimide suivie de débromhydratation ⁽⁵⁰⁾, ou directement par action du soufre, du sélénium ou du charbon palladié.

Action de la N-bromosuccinimide (NBS) sur le dérivé maléique de l'alloocimène. — Pour atteindre notre but, nous pensons fixer deux atomes de brome sur le noyau tétrahydroaromatique du dérivé maléique, avec deux équivalents de N-bromosuccinimide pour un équivalent d'adduct. Le mode opératoire classique, dans le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde de benzoyle (pour la bromuration en α d'une double liaison et sur un atome de carbone tertiaire) ⁽⁵¹⁾, ne donne que de très mauvais résultats : le tétrachlorure bout spontanément lorsqu'on ajoute la NBS, le mélange réactionnel brunit et on obtient finalement une huile foncée fumant à l'air. Le résultat est le même sans addition de peroxyde de benzoyle.

Nous appliquons alors la méthode exposée dans la thèse de Mlle Defay ⁽⁵²⁾ pour la bromuration de terpènes. Nous ajoutons la NBS par petites portions à la solution acétique du dérivé maléique de l'alloocimène, en refroidissant de façon à maintenir la température aux environs de 15°. On obtient ainsi des cristaux blancs en quantité appréciable (rendement : jusqu'à 50 p. 100). L'étude de ces cristaux nous montre très vite que nous avons affaire à une réaction complexe. Il nous semble donc plus logique d'étudier d'abord l'action d'un seul équivalent de NBS sur le dérivé maléique.

Action d'un équivalent de NBS. — La manipulation s'effectue comme nous venons de l'indiquer. On cristallise un dérivé monobromé (F instantanée : 198°) avec un rendement variant de 40 à 50 p. 100. Le restant est une huile jaune ou brune dont nous parlerons plus loin.

a) ÉTUDE DU PRODUIT CRISTALLISÉ. — Il possède une fonction acide et une fonction δ -lactone (analyse, indice d'acide, indice de saponification). Il y a donc addition d'eau au cours de la réaction.

Débromhydratation. — L'action de la potasse à froid suffit pour débromhydrater le dérivé monobromé. L'atome de brome est donc vraisemblablement fixé sur un atome de carbone tertiaire, probablement dans la position 3, dont l'hydrogène est activé par la présence des deux doubles liaisons, à moins que, la manipulation se faisant dans l'acide acétique solvant polaire, la substitution ne soit influencée par la présence des groupements carboxyles (la substitution se ferait alors en 1

⁽⁵⁰⁾ R. SYDNER et G. I. POOS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1057.

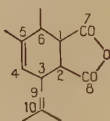
⁽⁵¹⁾ H. SCHMID et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 573.

⁽⁵²⁾ N. DEFAY, *Thèse Paris*, 1948.

ou en 2). Le produit débromhydraté (F : 213°-214°) conserve une fonction acide (indice d'acide) et une fonction lactone (indice de saponification, spectre I.-R.). D'après l'indice de saponification alcoolique au bain-marie, la lactone s'ouvre, mais le produit récupéré étant identique au produit initial, on doit penser que la lactone se referme sous l'action de l'acide.

Nature de la lactone. — La spectrographie I.-R. fait pencher en faveur d'une δ -lactone. D'autre part, en faisant réagir l'hydrure double de lithium et d'aluminium, on obtient un triol (F : 119°) contenant deux fonctions alcools primaires dosables par acétylation pyridinée et une fonction alcool tertiaire qui ne l'est pas dans ces conditions. On constate par le spectre I.-R. que cette fonction est toujours existante dans le diacétate (F : 81°-82°).

D'après ces résultats, la lactone se fermerait entre l'atome de carbone 10 et le carbonyle 8 ou entre l'atome de carbone 5 et le carbonyle 8. Or l'ozonolyse ne permet pas d'identifier l'acétone dans les fractions légères. La lactone doit donc se fermer entre l'atome 10 et le carbonyle 8.



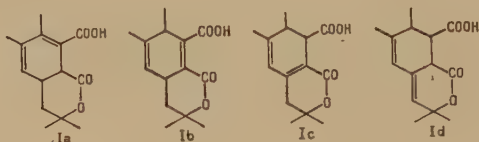
Position des doubles liaisons. — Il reste maintenant à indiquer la position des deux doubles liaisons dans ce produit débromhydraté. S'il n'y a pas eu déplacement de la double liaison déjà existante en C⁴ — C⁵, on a l'une des quatre formules :

Ia, si l'atome de brome était en 1 ;

Ib, s'il était en 1 ou en 2 ;

Ic, s'il était en 2 ou en 3 ;

Id, s'il était en 3.



Dans ces quatre cas, nous devrions trouver une bande dans le spectre U.-V. : système diénique et carbonyle conjugué (Ia, Ic) ; double liaison conjuguée avec les deux groupements carbonyles (Ib) ; ou, enfin, doubles liaisons conjuguées (Id).

Voici quelques nombres relevés dans l'article de Dorfman ⁽⁵³⁾ sur les spectres U.-V. de stéroïdes :

— diènes hétéroannulaires (Id), $\lambda_{\max}$: 220-250 m μ , $\epsilon_{\max}$: 5 000-15 000 ;

— système diénique conjugué avec un carboxyle (Ia), $\lambda_{\max}$: 295 m μ , $\epsilon_{\max}$: 12 000 ;

— se rapprochant le plus de Ic, nous avons trouvé un système diénique hétéroannulaire conjugué avec un carbonyle de lactone, $\lambda_{\max}$: 271 m μ , $\epsilon_{\max}$: 17 800 ;

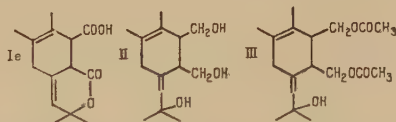
— il n'est pas fait mention et nous n'avons pas de références pour des produits du type Ib. Mais nous pouvons faire état de résultats donnés par des auteurs anglais ⁽⁵⁴⁾ :

	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	
	217 m μ	10 300	225 m μ	9 200	
	236	2 100	236,5	2 550	

Il est donc pratiquement certain que nous devrions avoir une bande dans l'U.-V. Or, au-dessus de 215 m μ (et à 216 m μ , ϵ n'est que 4 970), il n'y a pas de maximum perceptible.

Le spectre I.-R. de cet acide-lactone, les spectres U.-V et I.-R. du triol correspondant et de l'alcool-diester, n'indiquent pas non plus de conjugaison.

Dans la molécule étudiée, l'absence de conjugaison ne peut se concevoir qu'en admettant un déplacement en C⁵ — C⁶ de la double liaison initialement en C⁴ — C⁵ et fixation de l'atome de brome en C³. On écrit la formule Ie, celle du triol II et celle du diester III. Elles sont en accord



avec toutes les propriétés trouvées jusqu'à maintenant. La fonction acide réagit avec le diazométhane (ester, F : 118°) et on peut doser l'hydrogène mobile de la fonction lactone (voir les résultats obtenus par B. Gastambide) ⁽⁵⁵⁾.

⁽⁵³⁾ L. DORFMAN, *Chem. Reviews*, 1953, 54.

⁽⁵⁴⁾ E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, London, 1956, 4076.

⁽⁵⁵⁾ B. GASTAMBIDE, *Comptes Rendus*, 1955, 241, 702.

Par action du brome dans le tétrachlorure de carbone, à température ordinaire, on fixe lentement deux atomes de brome seulement (F instantanée : 192°).

b) ETUDE DU RÉSIDU HUILEUX DE LA RÉACTION AVEC UN ÉQUIVALENT DE NBS. — Ce résidu huileux formant pratiquement la moitié des produits de la manipulation, nous essayons d'en étudier les constituants : nous saponifions d'abord l'huile bromée, puis nous estérifions par le sulfate de méthyle, en suivant exactement le mode opératoire décrit par M. Vilkas dans sa thèse⁽⁵⁶⁾. Nous arrivons à séparer deux fractions dans les esters :

$E_{0,02}$: 114°-115°, jaune pâle, visqueux. L'analyse montre qu'il s'agit du diester correspondant au dérivé maléique ou au dérivé isomérisé.

$E_{0,02}$: 136°-138°, jaune très visqueux. De cette fraction, on retire des cristaux après un laps de temps de quelques mois (F : 158°). Il doit s'agir d'un isomère de l'ester-lactone correspondant à Ie (microanalyse, identité des bandes I.-R. des carbonyles et des doubles liaisons).

Action de deux équivalents de NBS. — On opère comme dans le cas précédent en doublant seulement la quantité de NBS. Le rendement en produit cristallisé peut atteindre 52 p. 100 (calculé en dérivé dibromé). Des recrystallisations dans l'alcool et dans le mélange alcool-eau permettent de séparer :

— la fraction I, la plus insoluble dans l'alcool, fondant nettement à 159°-160°, qui est le dérivé dibromé ;

— la fraction II, fondant mal à partir de 140° ;

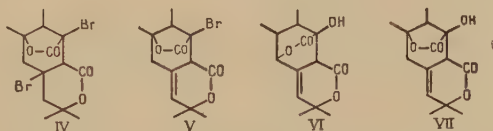
— enfin, une petite proportion du dérivé monobromé étudié précédemment.

FRACTION I. — Action de la potasse à froid. — Le dérivé dibromé n'est pas acide mais il réagit à froid avec deux équivalents de potasse si on met celle-ci en excès. La microanalyse indique qu'il y a eu substitution de deux atomes d'hydrogène du dérivé maléique par deux atomes de brome et addition d'une molécule d'eau. La spectrographie I.-R. confirme la présence de deux cycles lactoniques : l'un à 5, l'autre à 6 chaînons. On peut lui attribuer la formule IV. On admet qu'un atome de brome se fixe en C³ comme dans le dérivé monobromé ; la position du deuxième atome de brome reste hypothétique.

Le traitement par la potasse aqueuse à froid suivi d'acidification donne un dérivé monobromé (F : 174°). Ce produit est neutre, mais on constate la consommation d'un équivalent de potasse par un dosage en retour : après ce dosage, on récupère le même produit. D'après le

(56) M. VILKAS, *Thèse Paris*, 16 juin 1950, 24.

spectre I.-R., ce dérivé monobromé possède une γ -lactone et une δ -lactone, V.



En résumé, l'action de la potasse aqueuse à froid sur le dérivé dibromé permet d'enlever une molécule d'acide bromhydrique et de doser une fonction lactone, l'acide refermant ensuite cette lactone.

Le même dérivé monobromé V (analyse, point de fusion, spectre I.-R., indice de saponification) s'obtient par action de la pyridine à ébullition sur le dérivé dibromé.

Action de la potasse glycolique à 180°. — La potasse glycolique à 180° permet la saponification du deuxième atome de brome; le produit débromhydraté qui cristallise après acidification, mais avec de très mauvais rendements, possède : une fonction alcool (acétylation pyridinée, I.-R.), et deux cycles lactoniques à six chaînons dont l'un est dosable à froid. On lui attribue la formule VI.

Par acétylation pyridinée, on obtient l'acétate (F : 125°), mais ceci n'est pas en désaccord avec la position de la fonction alcool tertiaire en α de la fonction lactone.

Action de la potasse aqueuse à 150°. — Si le dérivé dibromé IV ou le dérivé monobromé V sont traités pendant 3/4 d'heure par la potasse aqueuse dans un tube scellé chauffé extérieurement à 150°, c'est un isomère de l'alcool-dilactone VI que l'on obtient (F : 245°). Dans ce cas, le spectre I.-R. indique que l'une des lactones est à 5 chaînons. Formule VII.

L'acétate de l'alcool fond à 185°.

FRACTION II. — *Action de la potasse aqueuse à froid.* — La saponification aqueuse à froid montre que cette fraction contient du dérivé dibromé IV et du dérivé monobromé (action d'un équivalent de NBS); on obtient les deux produits V et le, déjà étudiés dans les traitements identiques des dérivés dibromé et monobromé.

Action de la potasse glycolique à 180°. — La saponification glycolique à 180° donne un produit débromhydraté, totalement différent de VI :

— Il se dissout à froid dans la potasse aqueuse N, cependant il n'est pas acide et l'indice de saponification pris en retour est pratiquement nul.

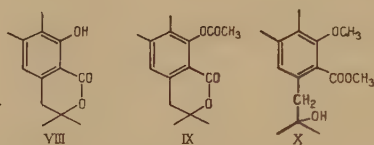
— Dans le spectre I.-R., il ne reste qu'une seule bande dans la région des carbonyles. Si ce carbonyle fait partie d'une lactone, la bande est déplacée vers les faibles fréquences (1 689 cm⁻¹).

— Ce produit possède de plus un groupement hydroxyle dosable par acétylation pyridinée qui réagit avec le diazométhane : ceci est caractéristique des hydroxyles phénoliques.

On peut penser que le déplacement de la fréquence I.-R. du carbonyle est dû à une liaison hydrogène et attribuer ainsi au produit obtenu la formule VIII (famille de l'isocoumarine). Il existe alors une analogie avec le salicylate de *n*-butyle par exemple⁽⁵⁷⁾ : le carbonyle du système chélaté donne une bande à $1\,675\text{ cm}^{-1}$, alors qu'elle est normalement à $1\,718\text{ cm}^{-1}$ dans le système ester conjugué. De son côté, le spectre de l'acétate de *n*-butyle montre : la bande normale de l'ester conjugué ($1\,723\text{ cm}^{-1}$) et la bande de l'ester vinylique ($1\,770\text{ cm}^{-1}$).

Dans un autre exemple⁽⁵⁸⁾, le spectre de la méthoxymelléine (dihydro-3-4 méthoxy-8 méthyl-3 isocoumarine) a une bande à $1\,716\text{ cm}^{-1}$ pour le carbonyle de la lactone conjugué avec le noyau aromatique.

Dans le phénol que nous avons obtenu, il y aurait une faible liaison hydrogène entre l'hydroxyle et le carbonyle ; d'ailleurs dans l'acétate IX (F : 149°), on retrouve les deux bandes dans la région $1\,700\text{ cm}^{-1}$: $1\,701\text{ cm}^{-1}$, lactone conjuguée au noyau aromatique ; $1\,754\text{ cm}^{-1}$, ester vinylique.



Nous avons fait l'ester du phénol par action du diazométhane, mais ayant opéré avec une solution humide de diazométhane, la méthylation de l'hydroxyle a été accompagnée d'ouverture de la lactone avec estérification de l'acide ainsi formé (analyse, indice de méthoxyle, bandes I.-R. d'hydroxyle et de carbonyle). En adoptant la formule X, nous retrouvons dans l'éther (F : 115°) la bande correspondant à l'ester conjugué au noyau aromatique : $1\,706\text{ cm}^{-1}$.

L'examen de la région $1\,500\text{--}1\,600\text{ cm}^{-1}$ des spectres de nos produits est également compatible avec l'existence du noyau aromatique. Les dérivés salicyliques et anthraniliques ont trois bandes du noyau aromatique : $1\,615$ et de $1\,515$ à $1\,495\text{ cm}^{-1}$, pour le noyau ; $1\,590\text{ cm}^{-1}$ pour le noyau avec système conjugué.

Les spectres I.-R. du dérivé hydroxylé, de son acétate et de son éther méthylique, donnent, les résultats suivants :

(57) R. S. RASMUSSEN et R. R. BRATTAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1073.

(58) J. BLAIR et G. T. NEWBOLD, *J. Chem. Soc.*, London, 1955, 2871.

— Dérivé hydroxylé : 1 615 et 1 580 cm^{-1} ; nous n'avons pas de bande vers 1 500 cm^{-1} (elle est peut-être annihilée par la bande intense du Nujol vers 1 460 cm^{-1}) ;

— Acétate : pic intense à 1 619 cm^{-1} ; pic faible à 1 576 cm^{-1} ; bande très faible vers 1 500 cm^{-1} ;

— Ether : pics à 1 611, 1 567 et 1 508 cm^{-1} .

Étudions maintenant les spectres U.-V. :

Dérivé hydroxylé	λ_{max} : 259 $\text{m}\mu$	ϵ : 10 120
	306	2 820
Acétate	247	10 970
	290	1 540
Ether	252	8 970
	300	2 900

Par analogie, nous avons noté dans la littérature les spectres de :

La méthyl-3 hydroxy-7 phthalide	λ_{max} : 232 $\text{m}\mu$	ϵ : 7 500 ⁽⁵⁸⁾
	298	4 700
L'acide salicylique	234	7 600 ⁽⁵⁹⁾
	303	4 000
La méthoxymelléine	246	6 500 ⁽⁵⁸⁾
	314	4 100

Il existe des réactions colorées caractéristiques des phénols : par exemple, la coloration généralement violette donnée avec le chlorure ferrique ; mais le produit est très insoluble dans l'eau et on ne peut rien conclure. Par contre, on obtient un colorant azoïque orangé.

La formule proposée VIII semble acceptable, mais il est délicat de trouver le mécanisme qui a fourni ce résultat. Cette réaction équivaut à un départ d'acide formique dans le dérivé débromhydraté (alcool-dilactone VI) que donne le dérivé dibromé pur sous l'action de la potasse glycolique. Une impureté (brome) a pu la catalyser.

Action du brome sur le dérivé maléique de l'alloocimène. — Pour avoir une étude plus complète de la bromuration du dérivé maléique, nous faisons réagir le brome en solution dans l'acide acétique. Nous opérons dans des conditions de température à peu près identiques (environ 15°) à celles de la réaction avec la NBS. L'addition du brome se fait assez lentement, jusqu'à réaction de deux atomes de brome par molécule de dérivé maléique et s'arrête ensuite.

Après des lavages à l'eau, le produit que l'on extrait avec un rendement inférieur à 20 p. 100 est semblable au dérivé dibromé précédem-

⁽⁵⁹⁾ R. F. REKKER et W. Th. NAUTA, *Rec. Trav. chim. P.-B.*, 1956, **75**, 279.

ment obtenu par action de deux équivalents de NBS sur le dérivé maléique : point de fusion, 159°; action de la potasse aqueuse à froid donnant le dérivé monobromé V (F : 173°-174°) : le mélange des deux dérivés différemment obtenus conserve le même point de fusion et les spectres I.-R. sont absolument superposables.

Conclusion. — La bromuration du dérivé maléique par la NBS ne nous a pas conduit au résultat attendu, mais il était cependant intéressant d'étudier les dérivés cristallisés obtenus dans les différentes manipulations. Nous avons rassemblé les résultats de ce chapitre dans les tableaux V et VI.

TABLEAU V.- ACTION D'UN ÉQUIVALENT DE NBS SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOCCIMÈNE

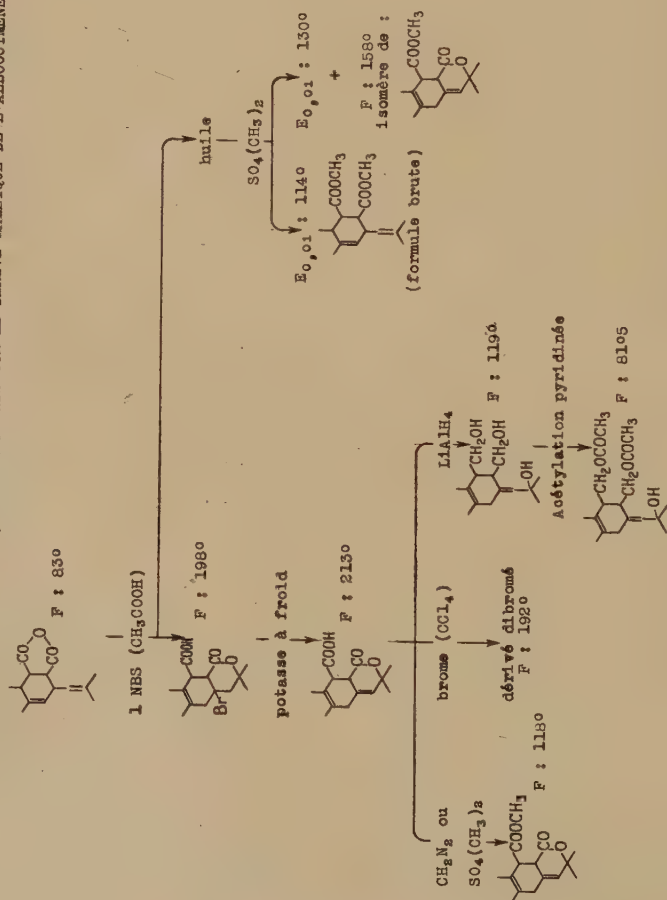
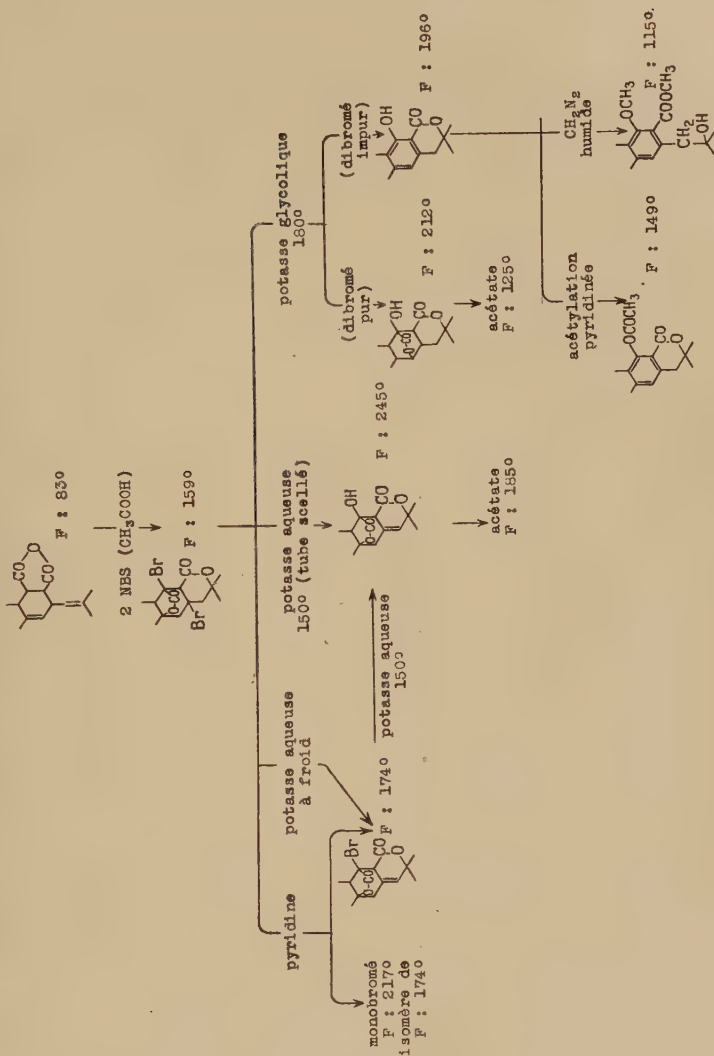


TABLEAU VI.- ACTION DE DEUX ÉQUIVALENTS DE NBS SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE DE L'ALLOOCIMÈNE



Partie expérimentale.

Préparation du dérivé monobromé, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br}$. — 50 g de dérivé maléique sont dissous partiellement dans 125 cm^3 d'acide acétique glacial. Refroidir vers 15° sans cristalliser le solvant. Ajouter par petites portions en agitant 38 g de NBS. Maintenir la température vers 15° - 20° .

A la fin de l'addition, le mélange devient homogène mais jaunit légèrement. Laisser 1/2 heure environ à la même température. Verser dans l'eau. Extraire avec 3 fois 300 cm³ d'éther. Laver à l'eau pour éliminer la majeure partie de l'acide acétique. Evaporer l'éther sans chauffer (il n'est pas utile de sécher auparavant la solution éthérée). Nous donnerons les résultats de deux manipulations qui sont en fait la moyenne de tous les résultats obtenus :

a) 22 g de dérivé monobromé brut ; 7,5 g de dérivé maléique récupéré. Rendement : 31 p. 100 (36,5 p. 100 en tenant compte de la récupération).

b) 31,5 g de dérivé monobromé brut. Rendement : 44,5 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 50,69 ; H, 5,93 ; Br, 24,17. — Calc. : C, 50,76 ; H, 5,78 ; Br, 24,13.

Indice d'acide : 158-165 (calc. 169, pour une fonction).

Indice de saponification à froid : 325 (calc. 338, pour 2 fonctions).

Indice de saponification alcoolique : 473, après 4 heures au bain-marie bouillant ; 503, après 8 heures au bain-marie (calc. 504 pour 3 fonctions).

Débromhydratation : préparation de l'acide-lactone diéthylénique Ie, C₁₄H₁₈O₄. — Saponification de 36 g de dérivé monobromé avec un excès de potasse aqueuse N/2 à N. Le produit est auparavant dissous dans un minimum d'acétone pour rendre le milieu homogène.

Acide-lactone, F : 212°-213° ; ne contient pas de brome.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,28 ; H, 7,27. — Calc. : C, 67,18 ; H, 7,25.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : bande de 2 734 à 2 545 cm⁻¹, 1 698 cm⁻¹, acide ; 1 755 cm⁻¹, δ-lactone β-γ éthylénique ; 1 662 cm⁻¹, doubles liaisons.

Ester du produit débromhydraté, C₁₆H₂₀O₄. — Estérification par le diazométhane.

Ester. F : 118° (alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,09 ; H, 7,73. — Calc. : C, 68,16 ; H, 7,63.

Spectre I.-R. : 1 755 cm⁻¹, δ-lactone β-γ-éthylénique ; 1 727 cm⁻¹, ester ; 1 658 cm⁻¹, doubles liaisons.

Hydrogène mobile (solvant : xylène) : 0,2952 (calc. : 0,378) ; soit 78,1 p. 100.

Réduction de l'acide-lactone Ie en triol II, C₁₄H₂₄O₃. — Réduction de l'acide-lactone par l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

A partir de 5 g, obtenu : 2,5 g de produit pur. Rendement : 52 p. 100.

Triol. F : 119° (méthanol-eau).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,86 ; H, 10,19. — *Calc.* : C, 69,96 ; H, 10,07.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : vers 3 320 cm^{-1} , hydroxyles ; 1 666 cm^{-1} , doubles liaisons.

Indice d'acétyle : 486 (calc. 500, pour 2 hydroxyles).

Estérification du triol en diester-alcool, III, $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5$. — Par acétylation pyridinée dans les conditions d'un dosage.

Ester. F : 81^o5 (recristallisation lente dans tétrachlorure de carbone et éther de pétrole).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,53 ; H, 8,69. — *Calc.* : C, 66,64 ; H, 8,70.

Spectre I.-R. : 3 520 cm^{-1} , hydroxyle ; 1 730 cm^{-1} , esters.

Action de 2 NBS sur le dérivé maléique : préparation du dérivé dibromé, IV, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}_2$. — Même manipulation que pour la réaction avec 1 NBS. A la fin de l'addition, on voit en suspension de la succinimide qui n'est pas entièrement soluble dans la quantité d'acide acétique utilisée. De plus, vers la fin de l'addition, le mélange réactionnel rougit comme s'il y avait dégagement de brome, puis la coloration disparaît et le mélange redevient jaune. A partir de 50 g de dérivé maléique et 76 g de NBS, on obtient jusqu'à 44 g de produit blanc cristallisé (rendement : 52 p. 100, si on admet qu'il y a seulement du dérivé dibromé) après un lavage avec de l'éther froid.

Recristallisation dans alcool, puis dans alcool-eau.

Fraction I, F : 159^o-160^o.

Fraction II, fusion à partir de 145^o.

Fraction III, fusion instantanée 198^o, dérivé monobromé.

Etude de la fraction I : propriétés du dérivé dibromé.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 40,85 ; H, 4,48 ; Br, 38,41. — *Calc.* : C, 41,00 ; H, 4,42 ; Br, 38,41.

Spectre I.-R. : 1 777 cm^{-1} , γ -lactone ; 1 728 cm^{-1} , δ -lactone.

Acidité nulle.

ACTION D'UN EXCÈS DE POTASSE A FROID. — Indice de saponification : 283 (calc. pour 2 équivalents de potasse : 273).

Dosage de brome dans les eaux-mères : tr. 1,24 g pour 5,5 g de dérivé dibromé (calc. 1,12 g pour l'enlèvement d'un atome de brome).

Produit obtenu, rendement : 85 p. 100.

Dérivé monobromé V, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}$. F : 174^o.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 51,03 ; H, 5,33 ; Br, 24,32. — *Calc.* : C, 51,08 ; H, 5,20 ; Br, 24,28.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : $1\ 801\text{ cm}^{-1}$, γ -lactone; $1\ 758\text{ cm}^{-1}$, δ -lactone β - γ éthylénique.

Indice d'acide nul.

Indice de saponification à froid : 175 (calc. pour 1 équivalent de potasse : 170). Après ce dosage, on récupère le produit de départ, F : 174° .

ACTION DE LA PYRIDINE. — 5 g de dérivé dibromé sont traités avec 5 cm^3 de pyridine sèche pendant $1/2$ heure à ébullition. On obtient le même dérivé monobromé que précédemment. F : 174° .

Il semble qu'en diminuant la proportion de pyridine et en augmentant la durée d'ébullition, il y ait un phénomène secondaire à la débromhydratation.

1) 5 g de dérivé dibromé, 5 cm^3 de pyridine, ébullition 2 heures.

Obtenu : 0,1 g dérivé monobromé, F : 174° ;

et 1,3 g d'un dérivé monobromé isomère, plus difficilement soluble dans l'éther, F : 217° , dont l'acidité est nulle et l'indice de saponification à froid 180.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 51,17; H, 5,18; Br, 23,96. — Calc. : C, 51,08; H, 5,20; Br, 24,28.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : $1\ 758\text{ cm}^{-1}$, épaulement à $1\ 782\text{ cm}^{-1}$.

2) 8 g de dérivé dibromé, $3,5\text{ cm}^3$ de pyridine, ébullition 2 heures. On obtient seulement l'isomère fondant à 217° .

ACTION DE LA POTASSE GLYCOLIQUE. — 5 g de dérivé dibromé, 3 g de potasse, 50 cm^3 de glycol sont chauffés 2 h. $1/2$ à 175° . Après un traitement normal de saponification, on ne réussit à cristalliser que 0,2 g de produit, ne contenant pas de brome.

Dérivé débromhydraté VI, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. F : 212° .

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,23; H, 7,02. — Calc. : C, 63,14; H, 6,81.

Spectre U.-V. : pas de maximum.

Spectre I.-R. : $3\ 452\text{ cm}^{-1}$, hydroxyle; $1\ 748\text{ cm}^{-1}$, δ -lactone β - γ éthylénique; $1\ 724\text{ cm}^{-1}$, δ -lactone.

Indice d'acétyle : 210 (calc. : 225). Acétate, F : 125° . Rendement : 64 p. 100.

ACTION DE LA POTASSE AQUEUSE EN TUBE SCELLÉ. — 2,5 g de dérivé dibromé et une solution de 1,5 g de potasse dans 25 cm^3 d'eau sont mis dans un tube en Pyrex que l'on scelle. Chauffer $3/4$ d'heure dans un four électrique porté à 150° . Le mélange réactionnel est jaune pâle. Après acidification, on retire 0,4 g de cristaux blancs, ne contenant pas de brome, qui se subliment rapidement à partir de 220° et dont le point de fusion instantanée est 245° . Rendement : 27,5 p. 100.

Dérivé débromhydraté VII, $C_{14}H_{18}O_6$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 63,20 ; H, 7,00. — *Calc.* : C, 63,14 ; H, 6,81.

Spectre I.-R. : 3 548 cm^{-1} , hydroxyle ; 1 785 cm^{-1} , γ -lactone ; 1 751 cm^{-1} , δ -lactone β - γ éthylénique.

Indice d'acide nul.

Indice de saponification à froid : 220 (calc. pour 1 équivalent de potasse : 210,5).

Indice d'acétyle : 218 (calc. : 225). Acétate, F : 185°. Rendement : 78 p. 100.

Pour obtenir le même alcool-dilactone VIII, on peut traiter 3/4 d'heure, à 150°, 2,5 g de dérivé monobromé V (F : 174°) avec une solution de 1,9 g de potasse dans 35 cm^3 d'eau. Obtenu : poids : 1,5 g. Rendement : 85 p. 100.

Étude de la fraction II. — ACTION DE LA POTASSE AQUEUSE A FROID. —

On obtient en très faible quantité le dérivé débromhydraté Ie, F : 213°, étudié dans la réaction avec un équivalent de NBS puis saponification, mais surtout, comme dans le cas de la fraction I, le dérivé monobromé V, F : 174°.

ACTION DE LA POTASSE GLYCOLIQUE. — 5 g de la fraction II sont chauffés 2 heures à 178° avec une solution de 3 g de potasse dans 50 cm^3 de glycol. Après traitement complet, il reste 1,3 g de cristaux jaunâtres sans brome : tr. pour le dosage du brome dans les eaux-mères : 1,88 g (calc. pour l'enlèvement des deux atomes de brome : 1,95 g).

Par des recristallisations dans l'alcool et dans le mélange alcool-eau, on arrive à séparer l'acide-lactone Ie, F : 213° en très petite quantité et le phénol-lactone VIII, F : 196°.

Phénol-lactone VIII, $C_{13}H_{16}O_3$. — Cristallise en aiguilles dans l'alcool.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 70,69 ; H, 7,54. — *Calc.* : C, 70,83 ; H, 7,32.

Spectre U.-V. : voir p. 41.

Spectre I.-R. : voir p. 39-40.

Acidité : 0,109 g se dissolvent dans 15 cm^3 de soude N mais le produit n'est pas acide. Il précipite par addition d'acide sulfurique avant la neutralisation.

Indice d'acétyle : 268 (calc. : 270).

Acétate du phénol, IX, $C_{15}H_{18}O_4$. F : 149°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 68,86 ; H, 7,02. — *Calc.* : C, 68,68 ; H, 6,92.

Spectre U.-V. : voir p. 41.

Spectre I.-R. : voir p. 40.

Ether du phénol X, $C_{15}H_{22}O_4$. F : 114°-115° (hexane).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,53 ; H, 8,17 ; OCH₃, 12,06. — *Calc.* : C, 67,64 ; H, 8,32 ; OCH₃, 11,64.

Spectre U.-V. : voir p. 41.

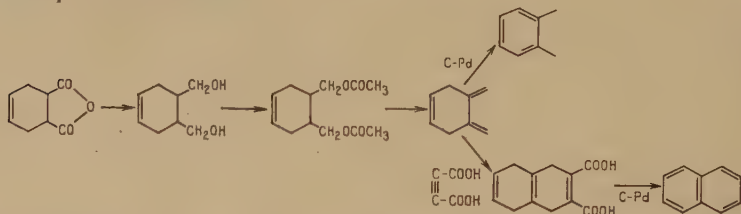
Spectre I. R. : voir p. 40.

CHAPITRE V

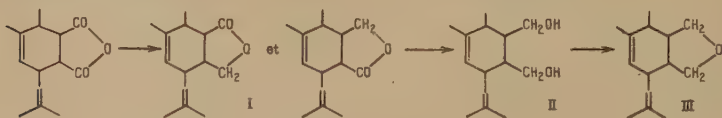
Aromatisation du cycle du dérivé maléique de l'alloocimène.

L'action de la NBS se révélant un moyen inefficace pour aromatiser de façon simple le cycle du dérivé maléique, nous essayons plusieurs autres méthodes qui nous mèneront plus ou moins rapidement et plus ou moins complètement au résultat attendu.

Aromatisation selon la méthode de Bailey. — ACTION DE L'HYDRURE DOUBLE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM SUR LE DÉRIVÉ MALÉIQUE. — L'hydrure double de lithium et d'aluminium réduit la fonction anhydride en glycol et les deux fonctions alcools sont ensuite acétylées. Le diacétate pyrolysé selon la méthode de Bailey ⁽⁶⁰⁾ permet d'obtenir un diméthylène cyclohexène substitué qui peut, soit être isomérisé en carbure aromatique par action du charbon palladié, soit servir de diène dans une synthèse diénique et conduire ensuite à des produits de la série naphthalénique. C'est la suite de réactions que Bailey a appliquées entre autres au dérivé maléique du butadiène.



La réduction du dérivé maléique de l'alloocimène se fait en deux étapes : dans la première, on obtient le mélange d'une lactone I (résultat d'une réduction incomplète) et du glycol attendu ; dans la deuxième, la lactone est réduite à son tour en glycol, II.



⁽⁶⁰⁾ W. J. BAILEY et J. ROSENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 73 ; W. J. BAILEY et R. L. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 670.

Dans la littérature, on trouve que l'anhydride phtalique donne directement le glycol (alcool phtalylique) avec un rendement de 87 p. 100 lorsque le solvant est l'éther et 99-100 p. 100 lorsque le solvant est le méthylal ⁽⁶¹⁾. L'anhydride-1-2 diméthyl-4-5 phtalique donne également le glycol correspondant avec un rendement de 90 p. 100 ⁽⁶²⁾. Cependant, l'anhydride-1-2 diméthyl-3-6 phtalique est réduit en glycol par l'intermédiaire d'une lactone ⁽⁶³⁾. Buchta et Loew, auteurs de cette dernière manipulation, attribuent ceci à un encombrement stérique : un seul carbonyle pourrait former le complexe, à cause de la présence des groupements méthyls voisins.

L'empêchement stérique est certainement un facteur de la réaction mais il n'est pas un facteur unique. Dans les exemples suivants en effet, il ne peut être question du facteur stérique ⁽⁶⁴⁾ :

— l'aldéhyde méthyl-2 hydroxy-4 benzoïque donne l'alcool correspondant avec un rendement de 31 p. 100 ; l'aldéhyde hydroxy-2 méthyl-4 benzoïque donne l'alcool avec un rendement de 62 p. 100 ;

— par contre, l'acide *p*-hydroxybenzoïque, l'ester éthylique et l'aldéhyde correspondants ne sont pas réduits en alcool. Les auteurs proposent ici la formation d'un complexe insoluble entre les corps réagissants.

Nous pensons que, dans le cas du dérivé maléique de l'alloocimène, les solubilités relatives des complexes formés sur un seul ou sur les deux carbonyles ont une forte importance. Lorsque nous mettons dans la suspension d'hydrure dans l'éther anhydre des petites particules de dérivé maléique, elles semblent se gonfler en donnant un complexe qui se redissout ensuite. Si on ajoute le dérivé maléique très lentement, le complexe volumineux se redissout facilement après chaque addition ; si on ajoute le dérivé très rapidement, le complexe n'arrive plus à se redissoudre. Peut-être pouvons-nous en déduire que la présence en trop grande quantité du premier complexe, insoluble, empêcherait la continuation de l'attaque par l'hydrure sur le deuxième carbonyle.

Avec une addition très lente, nous atteignons 76 p. 100 de rendement en glycol sur 89 p. 100 de produits récupérés ; alors qu'une addition très rapide peut au contraire accroître le rendement en lactone jusqu'à 77 p. 100 sur 91 p. 100 de produits récupérés. Parfois même nous n'isolons pas de glycol pur.

La lactone ($E_{0,5}$: 144°) se réduit facilement en glycol (Rendement : 93 p. 100). Le glycol ($E_{0,5}$: 156°) se déshydrate facilement en tétra-

⁽⁶¹⁾ E. BERNATEK, *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 874.

⁽⁶²⁾ E. BUCHTA et G. SCHEUERER, *Chem. Ber. Gesels.*, 1956, **89**, 1002.

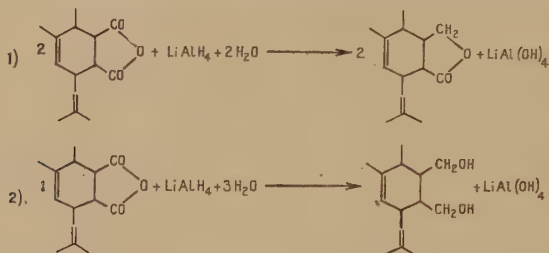
⁽⁶³⁾ E. BUCHTA et G. LOEW, *Liebigs Ann.*, **597**, 123.

⁽⁶⁴⁾ E. G. PEPPIAT et R. J. WICKER, *Chem. and Ind.*, 1954, 932.

hydrofuranne substitué par chauffage avec de l'acide *p*-toluène sulfonique, III, $E_{0,1}$: 78° - 79° .

La lactone et le glycol, mais surtout la lactone, sont difficiles à purifier par distillation : l'analyse de la lactone n'est pas bonne et, dans le spectre I.-R., on perçoit toujours assez nettement la bande du groupe hydroxyle.

Pour résumer l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, nous ne pouvons qu'écrire les deux formules globales suivantes :



ACÉTYLATION PYRIDINÉE DU GLYCOL. — L'acétylation pyridinée se fait normalement. Le rendement atteint 91 p. 100.

PYROLYSE DU DIACÉTATE. — La pyrolyse, par contre, n'est pas satisfaisante. En suivant le plus possible les conditions indiquées par Bailey (⁶⁰), nous recueillons un pyrolysât dont le poids est inférieur de 16 p. 100 au poids de diacétate mis en réaction : il y a sans doute entraînement de vapeurs par le courant d'azote, non-condensation d'acide acétique et peut-être aussi dégagement de fractions légères si on envisage la possibilité de coupures de chaînes latérales. Dans les eaux de lavage du pyrolysât, nous récupérons seulement 63 p. 100 de la quantité théorique d'acide acétique calculée pour une pyrolyse totale.

Mais la distillation fractionnée ne nous donne pas de fractions pures : le point d'ébullition croît de 39° sous 12 mm à 77° sous 0,1 mm avant d'atteindre le point d'ébullition du produit de départ, $E_{0,5}$: 125° (5 p. 100). L'indice de réfraction croît également de 1,490 à 1,560. Les produits obtenus sont des carbures puisque les analyses indiquent des pourcentages d'oxygène allant de 0,2 à 2,5 p. 100. De plus, les indices de saponification sont trop faibles (60 pour la fraction $E_{0,1}$: 76° - 77°) pour avoir affaire à un monoacétate intermédiaire, du moins en quantité appréciable.

Si nous avons obtenu un mélange de carbures, des réactions secondaires pouvant être dues à la présence de la chaîne latérale éthylénique, la quantité distillée (115 g en comptant le diacétate et les produits de polymérisation) est insuffisante pour une bonne séparation.

L'ozonolyse, en faisant apparaître du formol dans les fractions légères,

res, montre que nous avons dû obtenir une certaine quantité du carbure correspondant à la pyrolyse normale du diacétate (diméthylène-1-2 diméthyl-3-4 isobutylène-6 cyclohexène- Δ_4). La fraction acide est brune et peu importante. La fraction neutre par contre est importante : la moitié environ est un liquide incolore, qui mérite une étude approfondie ; l'autre moitié brunit et se résinifie pendant la distillation.

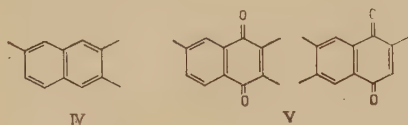
Action de l'anhydride phosphorique sur le dérivé maléique. — Par action de l'anhydride phosphorique, nous pensons obtenir directement le noyau aromatique. Certains produits tétrahydroaromatiques (adduits diéniques), chauffés avec ce réactif, perdent en effet deux molécules d'oxyde de carbone et une molécule d'eau avec formation de carbures aromatiques ⁽⁶⁵⁾. Ainsi l'anhydride-1-2 diméthyl-3-6 tétrahydrophthalique donne le *p*-xylène avec un rendement de 85 p. 100.

Dans notre cas, la chaîne latérale éthylénique provoque encore une réaction secondaire. Nous chauffons avec précaution vers 110°-120° le mélange réactionnel. La réaction s'emballe à cette température. Lorsqu'elle est calmée, nous continuons le chauffage, pratiquement jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Le gaz dégagé, analysé dans un appareil d'Orsat, est constitué d'oxyde de carbone.

Nous récupérons environ 44,5 p. 100 de produit brut, et 29,7 p. 100 seulement après un premier fractionnement. Nous faisons trois fractions dans le distillat : 1) liquide, E_{15} : 9°-130° ; 2) solide, E_{15} : 155° ; 3) liquide, légèrement visqueux, E_{15} : 170°-185°. Les fractions 1) et 3) sont constituées d'un mélange de carbures dont les indices de réfraction croissent de 1,500 à 1,582.

Une portion du liquide passant à 99°-103° sous 15 mm (n_{20} : 1,506) possède en U.-V. un maximum à 272 m μ avec ϵ : 660, mais l'analyse indique 2 p. 100 d'oxygène ; nous n'avons pas un carbure pur.

La fraction 2) par contre est bien étudiée. Après purification par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation, nous identifions le triméthyl-2-3-6 naphthalène, IV ⁽⁶⁶⁾ :



Analyse, point de fusion (102°), analyse et point de fusion du picrate, analyse du composé d'addition avec le trinitro-1-3-5 benzène.

⁽⁶⁵⁾ R. Ya. LEVINA et V. R. SKVARCHENKO, *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 9939 ; *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1953, **91**, 95.

⁽⁶⁶⁾ *Elsevier's Encyclopædia of org. Chem.*, 142, 2845.

Spectre U.-V. de naphthalène : $\lambda_{\max}$ à 229 et 275 m μ ; structure fine de 300 à 330 m μ ; log ϵ : 5,04, 3,76 et 2,8.

Nous pouvons comparer avec le spectre du naphthalène : maxima à 220, 275 et 314 m μ avec des log ϵ 5,03, 7 et 2,4; il y a une structure fine assez importante à partir de 260 m μ . Les diméthyl et triméthyl-naphthalènes (⁶⁷) ont un maximum vers 225-230 m μ , log ϵ voisin de 5, et vers 275-280 m μ avec log ϵ voisin de 4. Il y a de la structure fine vers 300-330 m μ , le log ϵ moyen variant de 2,5 à 3.

Spectre I.-R. : les caractéristiques des naphthaléniques sont mal connues, mais nous retrouvons deux fréquences du noyau aromatique : 1615 et 1508 cm⁻¹; la région 1900-1700 cm⁻¹ est complexe.

L'oxydation chromique donne un mélange des deux naphtoquinones V.

Spectre U.-V. : maxima à 255 et 340 m μ , inflexion à 270 m μ , avec des log ϵ respectivement égaux à 4,36, 3,45 et 4,20.

Des naphtoquinones-1-4 ont également des maxima dans leurs spectres vers 250 et 330 m μ et une inflexion vers 260 m μ avec des log ϵ d'environ 4,3, 3,5 et 4,1 (⁶⁷) (⁶⁸). La diméthyl-2-3 naphtoquinone-1-4 a des maxima à 249, 267 et 330 m μ .

Spectre I.-R. : pic à 1658 cm⁻¹ pour les carbonyles (fréquence pour deux carbonyles sur un même noyau : 1690-1660 cm⁻¹ (⁶⁹) (⁷⁰)); pic à 1595 cm⁻¹.

Nous ne donnons pas les points de fusion certains des deux naphtoquinones : la séparation est délicate aussi bien par cristallisation fractionnée dans l'alcool que par sublimation ou chromatographie sur alumine neutre. Dans l'*Elsevier's Encyclopædia of organic Chemistry*, nous trouvons deux références : Kruber (⁷¹) indique respectivement 103° et 72°-73°; Bergmann (⁷²) indique 100° et 110°. Nous chromatographions le mélange des deux quinones (F : 65°-75°). La fraction élue à l'éther de pétrole fond à 95°. A la première recristallisation dans l'alcool, nous obtenons 97°-99°, mais après plusieurs recristallisations, le point de fusion dépasse 110° sans se stabiliser.

La réaction globale de transformation du dérivé maléique en triméthyl-2-3-6 naphthalène s'exprime par le départ de deux molécules d'eau

(⁶⁷) R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN, *U. V. of aromatic Compounds*.

(⁶⁸) R. A. MORTON et W. T. EARLAM, *J. org. Chem.*, 1941, 159.

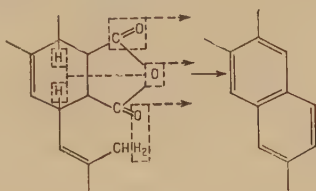
(⁶⁹) M^{me} M. L. JOSIEN et J. DESCHAMPS, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 213.

(⁷⁰) J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 718.

(⁷¹) O. KRUBER, *Chem. Ber. Gesells.*, 1939, **72**, 1972.

(⁷²) E. BERGMANN et F. BERGMANN, *J. org. Chem.*, 1938, **3**, 125.

et d'une molécule d'oxyde de carbone par molécule de dérivé maléique. Nous écrivons le schéma qualitatif :

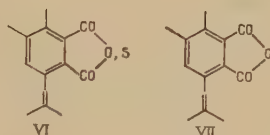


Action du soufre sur le dérivé maléique. — L'action du soufre est, avec celle du charbon palladié, une des méthodes les plus couramment utilisées pour la déshydrogénation d'un noyau hydroaromatique. Le soufre a l'avantage de permettre une opération à température plus basse qu'en utilisant le sélénium et produit moins de coupures alkyles que le sélénium. Par contre, il peut donner un produit principal contenant du soufre ⁽⁷³⁾.

Après avoir fait réagir le soufre sur le dérivé maléique de l'alloocimène (à raison d'un atome par molécule de dérivé), en portant la température jusqu'à 230°, nous traitons 10 minutes à 250° par du zinc en poudre pour essayer d'éliminer les composés soufrés. Nous isolons deux produits :

A) le premier précipite rapidement quand nous dissolvons dans l'éther le mélange réactionnel refroidi ;

B) le deuxième cristallise beaucoup plus lentement et après évaporation de cet éther.



A) Le produit cristallise en aiguilles très légèrement jaunâtres ($F : 172^\circ$). Il possède une forte fluorescence : elle est violette dans l'éther et dans l'acétone, bleue dans l'alcool, en lumière visible ; en lumière U.-V., la fluorescence est indigo dans l'éther et dans l'acétone, et bleu-vert dans l'alcool. Le produit contient du soufre à raison d'un atome par molécule (microanalyse). Nous ne savons pas s'il s'agit d'une solution solide de soufre ou d'une molécule bien définie, mais le fait d'avoir résisté au traitement par la poudre de zinc serait en faveur de la deuxième hypothèse. La formule brute de ce produit est VI.

⁽⁷³⁾ L. F. FIESER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4977.

Le spectre U.-V. possède 4 maxima.

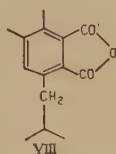
Le spectre I.-R. montre la présence de la fonction anhydride. Avec une suspension très concentrée dans le Nujol, on voit trois pics à 1 620, 1 591, 1 554 cm^{-1} .

B) Ce produit est, contrairement au précédent, très soluble dans les solvants usuels. Il reste jaune après plusieurs recristallisations dans l'alcool isopropylique (F : 106°-107°). Il ne contient pas de soufre (méthode de Lassaigne) et son analyse correspond à celle de l'anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutylène-6 phtalique, VII (analyse; spectre I.-R. : fonction anhydride et noyau aromatique).

Récemment, Jennen ⁽⁷⁴⁾ a fait l'étude de la catalyse de l'action déshydrogénante du soufre par les ions persulfures (S^{--}). Avec 10 p. 100 de sulfure de sodium (hydrate à 9 H_2O) par rapport au soufre, il obtient un dégagement d'acide sulfhydrique à partir de 140° et une amélioration du rendement horaire. En essayant cette méthode, nous constatons en effet un dégagement assez violent vers 150°, nous ne dépassons 170°-180° au cours de la réaction et nous n'obtenons que du produit 2) avec une amélioration notable du rendement (26 p. 100 au lieu de 4 p. 100 de ce produit sans addition de soufre).

Le soufre aurait donc permis d'éliminer 2 molécules d'hydrogène par molécule de dérivé maléique. Le mécanisme doit être complexe, puisqu'en traitant une molécule de dérivé par deux atomes de soufre les rendements ne sont pas améliorés; au contraire, les produits sont mêlés de soufre, ce qui rend leur purification plus difficile.

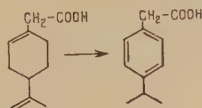
Action du charbon palladié sur le dérivé maléique. — La déshydrogénation par catalyse avec le charbon palladié a le grand avantage d'être une manipulation propre et de meilleur rendement. Dans les conditions où nous opérons (2 heures à 200°), la fonction anhydride reste intacte. Il y a déshydrogénation (on enflamme l'hydrogène dégagé) et en même temps la double liaison exocyclique rentre dans le cycle pour donner VIII, F : 90° (analyse; spectre I.-R. : anhydride et noyau aromatique).



On peut trouver un cas à peu près analogue dans le travail de Mlle Clément ⁽⁷⁵⁾ : par action du charbon palladié dans les mêmes conditions, elle a obtenu la réaction suivante :

⁽⁷⁴⁾ A. JENNEN, *Comptes Rendus*, 1955, **241**, 1581.

⁽⁷⁵⁾ Mlle G. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 257.



Partie expérimentale.

Préparation du diméthyl-3-4 isobutylène-6 cyclohexène- Δ^4 diol-1-2, II.
Action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium sur le dérivé maléique de l'alloocimène. — 1) *Addition rapide du dérivé maléique.*

— Suspension de 32,5 g d'hydrure dans 750 cm³ d'éther anhydre. Ajouter 100 g de dérivé maléique le plus rapidement possible d'après la violence de la réaction. Laisser à ébullition 6 heures. Le ballon est rempli d'une masse grise pulvérulente (complexe et excès de réactif). Traiter ensuite normalement.

Lactone, C₁₄H₂₀O₂. — E_{0,5} : 144° ; n_D²⁰ : 1,511.

Poids : 72,5 g jusqu'au glycol.

Spectre I.-R. : 3536 cm⁻¹, hydroxyle du glycol restant ; 1775 cm⁻¹, γ -lactone ; 1662, 1640 cm⁻¹, doubles liaisons.

Glycol, C₁₄H₂₄O₂. — E_{0,5} : 156°. Poids : 14 g. Rendement : 14,6 p. 100.

Spectre I.-R. : autour de 3370 cm⁻¹, hydroxyles ; 1775 cm⁻¹, lactone restante ; 1654 cm⁻¹, doubles liaisons.

2) *Addition lente du dérivé maléique.* — Suspension de 19 g d'hydrure dans 500 cm³ d'éther. Addition de 60 g de dérivé maléique en 7 heures à température ambiante. Laisser une nuit et porter 3 heures à ébullition. Traiter ensuite normalement. Obtenu : 7 g, jusqu'au glycol. Glycol, 44 g. Rendement : 76,6 p. 100 (Pour faire cette manipulation, nous avons eu un hydrure très blanc qui devait être fraîchement préparé : cela pouvait lui conférer une activité plus grande).

3) *Transformation de la lactone en glycol.* — 36,25 g de lactone sont ajoutés goutte à goutte en 1 h. 1/2 à une suspension de 6 g d'hydrure dans 300 cm³ d'éther anhydre. Laisser une nuit sur le bain-marie. Traiter normalement. Obtenu : 0,5 g avant le glycol. Glycol : 34,5 g. Rendement : 93,5 p. 100.

Dans des manipulations identiques à 1) et 3), nous n'avons pas constaté d'amélioration de rendement en remplaçant l'éther par le tétrahydrofuranne.

Acétylation pyridinée du glycol. Acétate du diméthyl-3-4 isobutylène-6 cyclohexène- Δ^4 diol-1-2, C₁₈H₂₈O₄. — On traite 176 g du glycol par un mélange de 180 cm³ d'anhydride acétique et 350 cm³ de pyridine sèche pendant 2 heures sur le bain-marie bouillant.

Obtenu : 220 g de diacétate. Rendement : 91 p. 100. $E_{0,05}$: 125°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 69,89; H, 9,09. — *Calc.* : C, 70,10; H, 9,15.

Pyrolyse du diacétate. — 220 g de diacétate coulent à raison d'une goutte toutes les deux secondes dans le tube à pyrolyse. Il est entraîné par un courant d'azote sec et sans oxygène (débit : 2 bulles par seconde dans le compte-bulles). L'ester et l'azote arrivent dans un tube vertical en verre, rempli d'hélices de verre, chauffé de façon à maintenir la température intérieure à 390°-410° durant la manipulation. Les vapeurs sont ensuite condensées.

Nous recueillons 185,5 g de pyrolysat, soit une perte de 16 p. 100. Les eaux de lavage sont diluées et le dosage d'acide acétique est effectué sur une partie : nous trouvons 63 p. 100 de la quantité d'acide acétique calculée pour la pyrolyse complète.

Une première distillation rapide, après lavage du pyrolysat, permet de recueillir 98 g de liquide depuis E_{12} : 75° jusqu'à $E_{0,05}$: 130°. Il y a 16 g de résidu. A la troisième distillation, nous fractionnons ainsi :

1.	E_{12} :	39°- 42°	Poids :	2,5 g	
2.		43°- 67°		3,25	n^{20} : 1,495
3.		68°- 91°		6,5	1,500
4.		92°-101°		5,5	1,518
5.	$E_{0,1}$:	58°- 59°		20,75	1,530
6.		59°- 72°		17	1,542
7.		72°- 77°		16,5	1,560
8.	$E_{0,05}$:	120°-130°		6	

Soit au total 78 g de liquide distillé. Les fractions sont colorées en jaune. La fraction 5) qui semblerait avoir un point d'ébullition fixe à l'analyse suivante : C, 88,30; H, 10,17, que nous ne pouvons pas interpréter.

Action de l'anhydride phosphorique sur le dérivé maléique. Obtention du triméthyl-2-3-6 naphthalène, $C_{13}H_{14}$. — Mettre dans un ballon 46,8 g (2/10 mole) de dérivé maléique et 28,4 g (2/10 mole) d'anhydride phosphorique. Agiter à la main pour mélanger les deux poudres. Purger l'appareil à l'azote. Chauffer très précautionneusement, surtout après fusion du dérivé maléique (83°), jusqu'à ce qu'en un point apparaissent des fumées blanches (110°). La réaction s'emballe à ce moment ; elle est difficilement contrôlable : la température monte rapidement à 180°-200°, quelquefois même jusqu'à 240°. Laisser la réaction se calmer et maintenir la température à 170°-180° jusqu'à cessation de dégagement gazeux notable (1/2 h.).

ÉTUDE DES GAZ. — Le volume des gaz dégagés est 3,3 l. (calc. 5 litres pour un dégagement d'une molécule d'oxyde de carbone par molécule

de dérivé). Une fraction des gaz est recueillie dans un gazomètre au cours du dégagement violent de façon qu'il n'y ait plus l'azote mis pour purger l'appareil avant la réaction. L'analyse de ce gaz dans un appareil d'Orsat indique : 0 p. 100 CO_2 , 1,5 p. 100 O_2 , 90 p. 100 CO . La présence d'oxygène étant due à une petite entrée d'air dans le gazomètre, il y a 6 p. 100 d'azote. Total analysé : 97,5 p. 100 des gaz, ce qui correspond aux erreurs d'expérience.

Les gaz dégagés sont donc constitués uniquement d'oxyde de carbone. Ceux qui n'ont pas servi à l'analyse sont absorbés dans du chlorure cuivreux ammoniacal (25 g de chlorure cuivreux, 70 g de chlorure d'ammonium et 200 cm^3 d'eau).

ETUDE DU MÉLANGE RÉACTIONNEL. — Faire une distillation brutale du mélange noir obtenu ; 14,5 g passent jusqu'à 200° sous 15 mm. Laver ce distillat au bicarbonate, sécher et distiller.

Fraction I : E_{15} : 80°-130°, liquide, 3 g.

Fraction II : E_{15} : 130°-170°, surtout 155°; se prend en masse, 5 g.

Fraction III : E_{15} : 170°-185°, liquide visqueux, 1,5 g.

Au total, 29,7 p. 100 de produits distillés.

Fraction II. — Refroidir dans la carboglace. Par cristallisations et filtrations répétées, on retire la majeure partie des cristaux.

Redistiller le filtrat : une petite portion cristallise encore ; faire les filtrations comme précédemment.

Au total : 3 g de solide. Rendement : 9,4 p. 100.

Triméthyl-2-3-6 naphthalène, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$. — Cristallisation dans l'alcool. Sublimation facile (80°, sous pression normale ; 50° sous 0,05 mm). F : 102°.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 91,83. — Calc. : C, 91,71.

Spectre U.-V. : λ_{max} 229 $\text{m}\mu$, $\log \varepsilon$: 5,04 (ε : 110 650) ; λ_{max} 275 $\text{m}\mu$, $\log \varepsilon$: 3,76 (ε : 5 790) ; structure fine : λ_{max} 309, 316, 323 $\text{m}\mu$, $\log \varepsilon$: 2,78, 2,52, 2,83 (ε : 530, 330, 670).

Spectre I.-R. : voir p. 52.

Picrate, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$, orangé, F : 127° (recristallisé dans l'alcool en chauffant à peine).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 57,36 ; H, 4,58. — Calc. : C, 57,14 ; H, 4,29.

Dérivé d'addition avec le trinitro-1-3-5 benzène, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$, jaune citron, F : 137°-138° (alcool).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 59,78 ; H, 4,64. — Calc. : C, 59,53 ; H, 4,47.

Oxydation chromique du triméthyl-naphthalène : selon Kruber ⁽⁷¹⁾.

Oxydation de 1 g dans l'acide acétique. Obtenu : 0,9 g de petites aiguilles jaunes, F : 65°-75°.

Triméthyl-2-3-6 naphtoquinone-1-4 et triméthyl-2-6-7 naphtoquinone-1-4, $C_{13}H_{12}O_2$. — Après une seule recristallisation dans l'alcool, on fait les spectres U.-V. et I.-R.

Spectre U.-V. : voir p. 52.

Spectre I.-R. : voir p. 52.

Chromatographier le reste sur alumine neutre. A l'éther de pétrole, on élue une fraction, F : 95°. Une recristallisation dans l'alcool donne F : 97°-99°. Après plusieurs recristallisations, on donne à l'analyse le produit le moins soluble dans l'alcool (F : 119°) qui est d'après Kruber la triméthyl-2-3-6 naphtoquinone-1-4.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 77,99 ; H, 6,50. — *Calc.* : C, 77,98 ; H, 6,04.

Action du soufre sur le dérivé maléique. — 1) *Action du soufre sans addition de sulfure de sodium.* — Dans un ballon surmonté d'un condenseur, mettre 10 g de dérivé maléique et 1,35 g de soufre. Chauffer dans un bain métallique porté à 170°. Monter progressivement la température à 230°. Le dégagement gazeux est modéré. Laisser 1/2 heure à 250°. Après addition de poudre de zinc, chauffer encore 10 minutes à 250°. Dissoudre dans l'éther le mélange réactionnel refroidi.

Produit VI : produit contenant du soufre, $C_{14}H_{14}O_3S$. — Ce produit précipite assez rapidement après addition de l'éther.

Poids : 2,25 g. Rendement : 8,5 p. 100. F : 172° (hexane).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 64,08 ; H, 5,50 ; O, 18,64. — *Calc.* : C, 64,11 ; H, 5,36 ; O, 18,30.

Fluorescence : solution dans l'éther et dans l'acétone, violette ; dans l'alcool, bleue. En lumière U.-V., solution dans l'éther et dans l'acétone, indigo ; dans l'alcool, bleu-vert.

Spectre U.-V. : $\lambda_{\max}$ 224, 273, 317, 358 m μ , log ϵ : 4,23, 4,24, 3,70, 3,86 (ϵ : 16 890, 17 610, 2 950, 7 270).

Spectre I.-R. : 1 835, 1 779 cm^{-1} , anhydride ; 1 620, 1 554 et 1 591 cm^{-1} .

Produit VII : anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutylène-6 phtalique, $C_{14}H_{14}O_3$. — Après séparation du produit VI, nous évaporons la majeure partie de l'éther et mettons à la glacière. Nous essorons après une journée et lavons légèrement les cristaux à l'isopropanol. Nous évaporons ce solvant et remettons à la glacière pour récupérer les cristaux le plus complètement possible. Après plusieurs recristallisations dans l'isopropanol, avec acticarbone et même agitation avec du nickel Raney, on obtient un produit jaune pâle.

F: 106°-107°. Poids: 1 g. Rendement: 4 p. 100. Sublimation facile à 90°-100° sous 15 mm. Très grande solubilité dans tous les solvants organiques usuels.

Anal. : Tr. : 73,20; H, 6,42. — *Calc.* : C, 73,02; H, 6,13.

Spectre U.-V. : $\lambda_{\max}$ 225, 260, 346 m μ , $\log \varepsilon$: 4,27, 4,21, 3,52 (ε : 18 610, 16 310, 3 350).

Spectre I.-R. : 1 838 et 1 775 cm⁻¹, anhydride; 1 634 et 1 491 cm⁻¹, noyau aromatique; 1 568 cm⁻¹, noyau aromatique avec système conjugué.

2) *Action du soufre avec addition de sulfure de sodium.* — Mettre 25 g de dérivé maléique, 3,4 g de soufre et 0,5 g de sulfure de sodium (hydrate à 9H₂O) dans le ballon à réaction. Chauffer doucement dans un bain métallique. Vers 150°, nous observons un démarrage brutal de la réaction. Nous chauffons 1 heure à 170°-180°. En traitant le mélange réactionnel comme précédemment, nous ne séparons que des cristaux du produit VII. Poids : 6,5 g. Rendement : 26 p. 100.

Action du charbon palladié sur le dérivé maléique. Préparation de l'anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutyl-6 phtalique, VIII. C₁₄H₁₆O₃. — Porter 5 g de dérivé maléique et 1,25 g de charbon palladié à 5 p. 100 pendant 2 heures à 190°-200°.

Obtenu : cristaux blancs, 4,7 g. Rendement : 95 p. 100 F: 90° (alcool-eau).

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,30; H, 6,93. — *Calc.* : C, 72,39; H, 6,94.

Spectre U.-V. : $\lambda_{\max}$ 226, 264, 325 m μ , $\log \varepsilon$: 4,57, 3,91, 3,54 (ε : 37 160, 8 190, 3 490); inflexion à 316 m μ , $\log \varepsilon$: 3,50 (ε : 3 160).

Spectre I.-R. : 1 851 et 1 770 cm⁻¹, anhydride; 1 627, 1 486 cm⁻¹, noyau aromatique; 1 591 cm⁻¹, noyau aromatique avec système conjugué : 1 804 cm⁻¹, influence des substituants (?).

CHAPITRE VI

Synthèses diéniques à partir de l'alloocimène.

Action de l'acide fumarique. — Dans la série des premiers travaux sur la synthèse diénique, Alder et Stein ont trouvé que le cyclopentadiène n'additionne pas l'acide fumarique ⁽⁷⁶⁾. D'autre part, Dilthey et Henkels ⁽⁷⁷⁾ obtiennent le même produit avec l'acide fumarique

⁽⁷⁶⁾ K. ALDER et G. STEIN, *Liebigs Ann.*, 1934, **514**, 203.

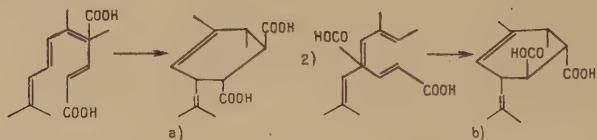
⁽⁷⁷⁾ W. DILTHEY et S. HENKELS, *J. prakt. Chem.*, 1937, 85.

qu'avec l'anhydride maléique dans le cas de l'acécyclone. D'où l'idée longtemps admise que la forme trans d'un diénophile ne s'additionne pas, ou bien que l'acide fumarique s'isomérisé facilement en acide maléique sous l'action de la chaleur.

Or, bien au contraire, l'acide fumarique s'additionne comme tel sur un diène conjugué ⁽⁷⁸⁾ (1) : il donne la forme trans de l'adduct et l'anhydride maléique la forme cis. Ceci constitue d'ailleurs une illustration du principe de Diels-Alder admettant la cis-addition du diène sur la double liaison du diénophile. Des Américains ⁽⁷⁸⁾ (2) obtiennent même un résultat plus satisfaisant avec l'acide fumarique en travaillant sur le vinyl-1 naphthalène : la réaction est plus lente mais le rendement en adduct monomère est plus élevé et il y a moins de copolymères qu'avec l'anhydride maléique.

Nous n'avons trouvé au sujet de la condensation alloocimène-acide fumarique qu'un brevet américain dans lequel ne sont pas notées les caractéristiques du produit de condensation, monomère ; ce brevet est pris en vue de faire du condensat une matière première pour la fabrication de résines ⁽⁷⁹⁾. Ils traitent l'alloocimène en milieu aqueux avec un excès d'acide fumarique, en présence d'hydroquinone. La réaction se fait à l'autoclave à 200° en 1/2 heure.

Dans notre travail, nous opérons avec un excès d'alloocimène, 5 jours à reflux dans du dioxanne. Nous atteignons un rendement de 74 p. 100 en adduct (calculé par rapport à l'acide fumarique). Son point de fusion est 240°. Pour essayer d'écrire une formule dans l'espace du diacide obtenu, il faut se rappeler que, dans le cas de l'acide fumarique, l'addition n'est pas sélective avec un diène normal (p. 20) : la concentration des doubles liaisons est la même dans les deux positions de l'acide fumarique. Mais dans le cas de l'alloocimène, la troisième double liaison est peut-être susceptible d'influencer l'orientation du diénophile en donnant une préférence au schéma I) pour donner les acides a) et b) avec légère prédominance de a) : encore faut-il admettre dans ce cas que l'influence prolongée de la température (110°) ne modifie pas l'orientation.



Action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle. — Nous avons d'abord voulu faire réagir l'acide acétylène dicarboxylique sur l'allooci-

⁽⁷⁸⁾ (1) W. E. BACHMAN et L. B. SCOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1458 ;
 (2) *id.*, 1462.

⁽⁷⁹⁾ L. P. LANA et C. H. PARKER, *U. S. Pat.* 2 444 263, 29 juin 1948.

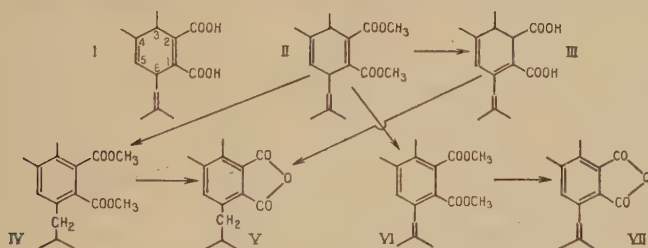
mène en vue d'obtenir le diacide I. Nous pensions, avec les deux doubles liaisons cycliques et la double liaison exocyclique, obtenir une aromatisation plus facile qu'avec le dérivé maléique. N'ayant pas réussi cette condensation, nous travaillons avec l'ester diméthylrique de l'acide. La réaction se fait sans solvant, en présence d'un excès de carbone, en chauffant une trentaine d'heures au bain-marie bouillant. L'adduct, liquide visqueux, jaune pâle, distille à 178° sous 17 mm. Le spectre U.-V. ne possède qu'une inflexion à $228\text{ m}\mu$ due à la conjugaison des deux groupements esters avec la double liaison (formule II). Les réactions anormales données par ce nouvel adduct nous conduisent à une série de manipulations.

SAPONIFICATION DE II. — La saponification alcoolique ne donne pas l'acide correspondant : les spectres U.-V. et I.-R. présentent une forte conjugaison, absente dans l'ester.

U.-V. : bande large avec λ_{max} : $303\text{ m}\mu$, $\log \epsilon$: 3.92 (ϵ : 8 275).

I.-R. : trois pics intenses peuvent être attribués à trois doubles liaisons conjuguées : 1656 , 1631 et 1572 cm^{-1} .

Il doit donc y avoir migration d'une double liaison au moins. Dans le cas de l'acide comme dans celui de l'ester, l'acétone est abondamment présente dans les fractions légères d'ozoneolyse. Le groupement isobutylène reste intact. C'est donc une double liaison cyclique qui a migré et sans doute la double liaison $C^1 - C^2$ (formule III). L'ester II par contre reste inchangé sous l'action de l'acide sulfurique dilué, à 70° .



ACTION DU CHARBON PALLADIÉ SUR L'ESTER II. — L'ester IV obtenu après action du charbon palladié à 5 p. 100 sur l'ester II a des propriétés différentes : le point d'ébullition reste pratiquement le même ; l'indice de réfraction est plus élevé ($1,518$ au lieu de $1,502$) et le spectre U.-V. présente l'inflexion à $283\text{ m}\mu$. L'analyse ne permet pas de savoir s'il y a eu déshydrogénation ou simplement isomérisation dans la réaction : $C_{16}H_{22}O_4$. C, 69,04 ; H, 7,97. — $C_{16}H_{20}O_4$. C, 69,54 ; H, 7,65. Pour étudier la formule, nous préférons passer à l'acide.

SAPONIFICATION DE L'ESTER IV. — Le résultat de la saponification n'est pas un acide mais un anhydride V (F : 90°), que nous identifions

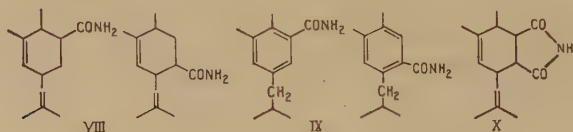
avec un produit étudié dans le chapitre précédent : produit de l'action du charbon palladié sur le dérivé maléique lui-même. Nous en concluons que l'ester II s'est simplement isomérisé en ester IV (voir p. 54 et 59).

ACTION DU SOUFRE SUR L'ESTER II ET SAPONIFICATION DE L'ESTER VI. — Nous observons un dégagement d'acide sulfhydrique dans l'action du soufre sur l'ester II. L'ester VI est distillé après la réaction et agitation sur nickel Raney, puis soumis à la saponification alcoolique. Nous identifions le produit obtenu VII avec l'anhydride de déshydrogénation du dérivé maléique sous l'action du soufre (voir p. 54 et 59).

ACTION DU CHARBON PALLADIÉ SUR LE DIACIDE III. — Nous obtenons de l'anhydride V et un autre dérivé F : 100° - 101° , dont le spectre U.-V. présente deux maxima à 235 et 288 m μ avec des log ϵ approximativement 6 700 et 1 600. Le spectre I.-R. indique la présence d'une fonction acide et l'analyse indique qu'il y a eu décarboxylation partielle du diacide III en acide diméthyl-3-4 isobutyl-6 benzène carboxylique-1 ou 2.

Action de l'acrylamide sur l'alloocimène. — Dans le cas de la condensation alloocimène-acrylamide, la synthèse diénique perd également son caractère stéréospécifique ⁽⁸⁰⁾. Nous obtenons le mélange VIII, qui se déshydrogène sous l'action du charbon palladié pour donner le mélange IX.

L'hydrolyse acide (BrH) donne les acides correspondants (F : 130° - 131°). On pourrait essayer de chromatographier les esters pour déterminer les proportions des deux constituants dans les mélanges.



Formation de l'imide correspondant au dérivé maléique de l'alloocimène. — En fin de ce travail, nous citerons une réaction effectuée sur le dérivé maléique. Nous chauffons le dérivé maléique dans l'acide acétique en présence de carbonate d'ammonium ⁽⁸¹⁾. Nous maintenons l'ébullition jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac. Après évaporation de l'acide acétique, nous obtenons l'imide correspondante X (F : 94°).

⁽⁸⁰⁾ J. MEEK, R. MERROW, D. RAMEY et S. CRISTOL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5563.

⁽⁸¹⁾ H. KWART et I. BURCHUK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3094.

Partie expérimentale.

Action de l'acide fumarique sur l'alloocimène. — Maintenir 5 jours à ébullition un mélange de 5 g d'acide fumarique, 10 g d'alloocimène, 100 cm³ de dioxanne et quelques paillettes d'hydroquinone. Evaporer le solvant sous pression réduite, agiter avec une solution de bicarbonate de sodium et extraire pour éliminer l'alloocimène en excès. La fraction acide est filtrée à chaud pour laisser l'acide fumarique en solution.

Obtenu : 8 g de produit brut. Rendement : 74 p. 100. F : 240° (alcool-eau).

Diacide, C₁₄H₂₀O₄.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 66,60 ; H, 7,95. — Calc. : C, 66,64 ; H, 7,99.

Indice d'acide : 432 (calc. : 444,4).

Action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Ester II, C₁₆H₂₄O₄. — Laisser 40 heures sur le bain-marie bouillant un mélange de 15 g d'acétylène dicarboxylate de méthyle, 30 g d'alloocimène et quelques paillettes d'hydroquinone. Distiller.

E₁₈ : jusqu'à 170°. Poids : 18 g. n²⁰ : 1,528 ; mélange alloocimène en excès et ester II.

Ester II : liquide visqueux. E₁₈ : 178° ; E₃ : 146° ; E_{0,01} : 120°-123°. Poids : 22 g. Rendement : 75 p. 100.

n²⁰ : 1,502.

Spectre U.-V. : inflexion à 228 mμ, log ε : 3,96 (ε : 9 100).

SAPONIFICATION DE L'ESTER II EN DIACIDE III : ACIDE DIMÉTHYL-3-4 ISOBUTYLÈNE-6 CYCLOHEXADIÈNE-1-5 DICARBOXYLIQUE-1-2, C₁₄H₁₈O₄. — Saponification alcoolique de 3,5 g d'ester II.

Obtenu : 2,5 g de cristaux. Rendement : 79,5 p. 100. F instantanée : 210° (acétone-eau) ; les cristaux sont blancs mais ils jaunissent à l'air.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 67,30 ; H, 7,34. — Calc. : C, 67,18 ; H, 7,25.

Spectre U.-V. : bande étalée avec λ_{max} : 303 mμ, log ε : 3,92 (ε : 8 275).

Spectre I.-R. : bande de 2705 à 2495 cm⁻¹, 1691 et 1674 cm⁻¹, carboxyles ; 1656, 1631, 1572 cm⁻¹, doubles liaisons conjuguées.

Indice d'acide : 429 (calc. : 448).

ACTION DU CHARBON PALLADIÉ SUR L'ESTER II. — Chauffer 8 g d'ester II et 2 g de C — Pd à 5 p. 100 2 heures à 175° et 1 heure à 215°.

Obtenu : ester IV. Poids : 6,5 g. Rendement : 81 p. 100. E_{0,03} : 123° ; n²⁰ : 1,518.

Spectre U.-V. : inflexion à 283 mμ, log ε : 3,33 (ε : 2 160).

SAPONIFICATION DE L'ESTER IV EN ANHYDRIDE-1-2 DIMÉTHYL-3-4 ISOBUTYL-2 PHTALIQUE V. — 11 g de diester IV sont soumis à la saponification alcoolique.

Obtenu : 5,25 g de produit brut. Rendement : 53 p. 100.

F : 90° (alcool-eau). Mélange avec l'anhydride de déshydrogénation du dérivé maléique par le charbon palladié, F : 89°-90°.

Spectres U.-V. identiques (voir p. 59).

ACTION DU SOUFRE SUR L'ESTER II ET SAPONIFICATION DE L'ESTER VI EN ANHYDRIDE-1-2 DIMÉTHYL-3-4 ISOBUTYLÈNE-6 PHTALIQUE VII. — Manipulation identique à celle décrite pour l'action du soufre sur le dérivé maléique (p. 58), avec 10 g d'ester II et 1,15 g de soufre. Après une première distillation, on agite sur nickel Raney pour éliminer la coloration due au soufre.

Obtenu : 2 g. Rendement : 18 p. 100. Liquide jaune très pâle, F_{0,93} : 125°-130°.

Par saponification alcoolique, nous obtenons des cristaux jaune clair. F : 106°-107° (alcool isopropylique). Aucune dépression pour le point de fusion du mélange avec le produit de déshydrogénation du dérivé maléique sous l'action du soufre.

ACTION DU CHARBON PALLADIÉ SUR LE DIACIDE III. — Traitement de 4,5 g de diacide III par 1,1 g de charbon palladié 2 heures à 190°-200°. Obtenu : 0,9 g de cristaux blancs.

Par des recrystallisations dans le mélange acétone-eau, nous isolons :

1) F : 89°, anhydride V, identité des points de fusion et des spectres I.-R.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 72,35 ; H, 7,06. — Calc. pour C₁₄H₁₆O₃ : C, 72,39 ; H, 6,94.

2) F : 100°-101°.

Spectre U.-V. : $\lambda_{\max}$: 235 et 288 m μ ; log ϵ approximativement : 3,8 et 3,2 (ϵ : 6 700 et 1 600).

Spectre I.-R. : 2 728 à 2 597 cm⁻¹, 1 698 cm⁻¹, carboxyle ; 1 615, 1 580 cm⁻¹, noyau aromatique.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 75,47 ; H, 8,69. — Calc. pour C₁₃H₁₈O₂ : C, 75,69 ; H, 8,80.

Action de l'acrylamide sur l'alloocimène. — Maintenir à reflux pendant 3 jours, 4 g d'alloocimène (2 fois la quantité théorique), 1 g d'acrylamide, 20 cm³ de méthanol et quelques paillettes d'hydroquinone. Il reste une masse solide après évaporation du solvant. Extraire plusieurs fois à l'eau bouillante pour obtenir 1,1 g de cristaux blancs.

Rendement : 38 p. 100. F : 139°-140° (alcool-eau). Spectre U.-V. : pas de maximum.

Déshydrogénation de l'adduct alloocimène-acrylamide par le charbon palladié en amide aromatique, $C_{13}H_{19}ON$. — Traiter 1,15 g d'adduct avec 0,3 g de $C-Pd$ 2 heures à 210° - 230° .

Obtenu : 0,830 g de cristaux blancs après un lavage à l'éther. Rendement : 72 p. 100.

F : 162° - 164° , aiguilles (alcool). Sublimation facile.

Spectre U.-V. : inflexion à $232\text{ m}\mu$, $\log \epsilon$: 3,81 (ϵ : 6 560); $\lambda_{\max}$: $277\text{ m}\mu$, $\log \epsilon$: 2,88 (ϵ : 760).

Spectre I.-R. : 3300 , 3170 cm^{-1} , — NH —; 1640 cm^{-1} , carbonyle; 1615 cm^{-1} , pouvant être attribué à —NH₂ et au noyau aromatique; 1561 cm^{-1} , 1504 cm^{-1} , noyau aromatique.

Formation de l'imide du dérivé maléique, $C_{14}H_{19}O_2N$. — Chauffer à douce ébullition : 5 g de dérivé maléique, 4 g de carbonate d'ammonium et 8 cm³ d'acide acétique, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac. Après évaporation de l'acide acétique, il reste une huile brune d'où on extrait une petite quantité de cristaux.

F : 94° , paillettes blanches (eau ou mieux alcool-eau).

Anal. : Tr. p. 100 : 71,82; H, 8,40; N, 5,99. — Calc. : 72,07; H, 8,21; N, 6,00.

Spectre I.-R. : 3202 , 3057 cm^{-1} , — NH —; bande de 2809 à 2714 cm^{-1} ; pics à 1780 et 1703 cm^{-1} , sans doute dus aux carbonyles.

CONCLUSION

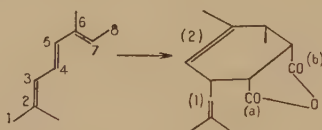
Nous avons essayé de confirmer, dans ce travail, que l'alloocimène, par la conjugaison de ses trois doubles liaisons, est une source de recherches pleines d'intérêt. C'est d'ailleurs une matière première facilement accessible : l'industrie livre depuis quelques années un mélange de terpènes à 60 p. 100 d'alloocimène, et nous l'obtenons nous-mêmes rapidement au laboratoire par pyrolyse de l' α -pinène à 460° - 470° avec un débit horaire de 800 cm³. Le rendement est de 40 p. 100.

L'acide perbenzoïque ne donne pas avec l'alloocimène la réaction normale avec formation d'époxyde. Nous avons une addition du peracide sur la double liaison C⁶—C⁷. Le monoester du glycol formé est saponifié, hydrogéné, puis le glycol saturé est coupé par le tétracétate de plomb en méthyl-6 heptanone-2 et acétaldéhyde.

Nous avons inversement fait la synthèse du glycol saturé : diméthyl-3-7 octane diol-2-3, à partir de la méthylheptanone en passant par l'éthynylcarbinol correspondant.

Ce glycol, par déshydratation sur acide oxalique, donne un mélange en quantités à peu près égales d'alcool éthylénique et de cétone saturée : diméthyl-3-7 octanone-2. La méthylheptanone, au moyen de la cyanhydrine, nous permet de faire la synthèse de cette cétone.

Dans le cas de synthèses diéniques à partir de l'alloocimène, les condensations se font en C^4-C^7 , le carbone étant sous la forme géométrique trans C^4 —trans C^6 . Si nous additionnons l'anhydride maléique, l'application des règles d'Alder conduit à la configuration suivante pour l'adduct :



La double liaison extérieure au groupe diène-diénophile (1) confère à cet adduct des propriétés intéressantes : rappelons l'étonnante facilité de lactonisation du dérivé maléique.

Après la saponification aqueuse à froid, le carbonyle (a) forme une lactone par cyclisation avec la double liaison (1). Par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, le carbonyle (b) forme une deuxième lactone par cyclisation avec la double liaison (2).

Cette propriété nous a empêchés d'aromatiser le cycle du dérivé maléique par bromuration et débromhydratation. Par action d'une molécule de NBS dans l'acide acétique, un atome d'hydrogène est substitué par un atome de brome ; simultanément, la fonction anhydride s'ouvre en donnant un acide et une δ -lactone (a et 1). L'étude du produit débromhydraté : ozonolyse, spectrographie U.-V. et I.-R., conduit à admettre la migration de la double liaison (2).

Par action de deux molécules de NBS sur une molécule de dérivé maléique, il y a substitution de deux atomes d'hydrogène par deux atomes de brome ; la fonction anhydride s'ouvre également et cette fois deux lactones se forment (δ -lactone, 1 et a ; γ -lactone, 2 et b).

La potasse aqueuse à froid et la pyridine à ébullition enlèvent une molécule d'acide bromhydrique au dérivé dibromé, et on retrouve intactes les deux lactones après acidification.

La potasse aqueuse en tube scellé à 150° saponifie le deuxième atome de brome et on retrouve encore intactes les deux lactones.

La potasse glycolique à 180° saponifie le deuxième atome de brome comme dans le cas précédent, mais on trouve que la γ -lactone est transformée en δ -lactone.

Lorsque le dérivé dibromé est impur, la débromhydratation totale sous l'action de la potasse glycolique à 180° s'accompagne d'une décar-

bonylation et d'une déshydratation (soit globalement un enlèvement d'acide formique) et le dérivé résultant est un phénol-lactone de la famille de l'isocoumarine.

Nous avons alors essayé d'aromatiser le cycle du dérivé maléique par d'autres méthodes. Par l'action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium, l'anhydride est réduit en glycol, avec formation intermédiaire de lactone. Le glycol est acétylé puis pyrolysé. La pyrolyse ayant donné un mélange complexe de carbures, nous n'avons pas effectué l'aromatisation finale par action du charbon palladié.

L'anhydride phosphorique permet d'enlever de l'oxyde de carbone et de l'eau à des anhydrides tétrahydrophtaliques pour avoir directement des carbures aromatiques. Avec le dérivé maléique de l'alloocimène, il y a effectivement départ d'oxyde de carbone et d'eau. Nous obtenons un mélange de carbures liquides et un carbure solide, que nous identifions avec le triméthyl-2-3-6 naphthalène.

Le soufre déshydrogène le dérivé maléique. Sans addition de sulfure de sodium, nous obtenons deux produits : l'un contient du soufre, l'autre est un anhydride phtalique substitué (anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutylène-6 phtalique) et correspond à une déshydrogénation complète du noyau.

Sous l'action du charbon palladié, la double liaison exocyclique du dérivé maléique rentre dans le cycle ; il y a simultanément déshydrogénation et nous obtenons l'anhydride-1-2 diméthyl-3-4 isobutyl-6 phtalique.

Pour terminer, nous effectuons quelques synthèses diéniques à partir de l'alloocimène. L'acétylène dicarboxylate de méthyle s'additionne sur l'alloocimène. Par saponification de l'ester ainsi obtenu, une double liaison cyclique migre et vient en conjugaison avec les deux autres. Par action du soufre sur le même ester puis saponification et par action du charbon palladié puis saponification, nous obtenons respectivement les anhydrides obtenus par action du soufre et du charbon palladié sur le dérivé maléique lui-même.

L'acide fumarique et l'acrylamide s'additionnent également sur l'alloocimène.

Tableau des fréquences obtenues dans les spectres I.-R. ⁽⁸²⁾.

ANHYDRIDE			Pages
1 851, 1 770 cm^{-1}			59
1 843, 1 770			30
1 838, 1 775			59
1 835, 1 779			58
ACIDE ⁽⁸³⁾ ⁽⁸⁴⁾			
2 734 à 2 545 cm^{-1} , 1 698 cm^{-1}			44
2 734 à 2 545	1 684	Carbonyle de lactone en γ .	31
2 795 à 2 550	1 680	Carbonyle de lactone en γ et hydroxyle en γ'	33
2 770 à 2 540	1 715	Acide α -alcool	18
2 770 à 2 540	1 690	Acide α - β éthylénique	17
2 780 à 2 600 cm^{-1} , 1 717 à 1 694 cm^{-1}			33
2 770 à 2 600	1 694	} γ -diacides	31
2 760 à 2 600	1 717 et 1 694		32
2 750 à 2 570	1 717 à 1 703		33
2 750 à 2 550	1 703 et 1 680		32
2 705 à 2 495	1 691 et 1 674 cm^{-1}	γ -diacide avec un système diénique conjugué	63
2 730 à 2 600 cm^{-1} , 1 698 cm^{-1}		monoacide aromatique	64
γ -LACTONE			
1 760 cm^{-1}			33
1 775			55
1 777	}	γ -lactones α -bromées.	45
1 801			46
1 785 cm^{-1}		γ -lactone α -hydroxylée.	47
δ -LACTONE			
1 698 cm^{-1} (fréquence faible)			33
1 707			31
1 720			33
1 728			45
1 724	}	δ -lactone α -hydroxylée.	46
1 748 cm^{-1}			46
1 751	}	δ -lactones β - γ -éthyléniques.	47
1 753			38
1 755			44
1 758			46
1 689		Liaison hydrogène	39
1 701		δ -lactone conjuguée avec un noyau aromatique	40

⁽⁸²⁾ L. J. BELLAMY, *The I. R. Spectra of complex Molecules*, Methuen and Co., London.⁽⁸³⁾ S. C. FLETT, *J. Chem. Soc.*, London, 1951, 962.⁽⁸⁴⁾ O. D. SHREVE et M. R. HEETHER, *Anal. Chem.*, 1950, 1499.

	ESTER	Pages
1 720 cm^{-1}	Esters méthyliques	38
1 727		44
1 731		45
1 706	Ester conjugué au noyau aromatique	40
1 754	Ester vinylique	40

	ALCOOL	
3 277 cm^{-1}	Tertiaires	40
3 350		33
3 420		18
3 452		46
3 520		45
3 373	Primaire	55
3 321	Primaire et tertiaire	45
3 425	Phénol	40

	DOUBLE LIAISON	
1 654 cm^{-1}		55
1 658		44, 38
1 662		44
1 662, 1 640 cm^{-1}		55
1 666 cm^{-1}		45
1 667, 1 636 cm^{-1}		30
1 656, 1 631, 1 572 cm^{-1} , trois doubles liaisons conjuguées.		63

NOYAU AROMATIQUE

1 634, 1 568, 1 491 cm^{-1}	} noyau avec fonctions conjuguées.	59
1 627, 1 591, 1 486		59
1 620, 1 591, 1 554		58
1 619, 1 576, bande vers 1 500		41
1 615, 1 561, 1 504		65
1 615, 1 580		41, 64
1 611, 1 561, 1 508		41
1 615, 1 508, naphthalène substitué		52

AMIDE (PRIMAIRE)

(1) 3 300, 3 170, (2) 1 640, (3) 1 615 cm^{-1}		65
3 360, 3 160, 1 640, 1 610		17
(1) Vibrations d'élongation NH (lié)		
(2) Vibrations d'élongation CO		
(3) Vibrations de déformation NH_2		

IMIDE

3 202 et 3 057, 2 809 à 2 714 cm^{-1} , 1 780 et 1 703 cm^{-1}		65
--	-----------	----

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I
<i>Chapitre premier.</i> — Pyrolyse de l' α -pinène	2
<i>Chapitre II</i> (1 ^{re} partie). — Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène	6
Partie expérimentale	11
<i>Chapitre II</i> (2 ^e partie). — Synthèse du diméthyl-3-7 octane diol-2-3.	13
Synthèse de la diméthyl-3-7 octanone-2	14
Partie expérimentale	16
<i>Chapitre III.</i> — Structure du dérivé maléique de l'alloocimène	19
Hydrogénation et hydrolyse alcaline du dérivé maléique.	23
Hydrolyse acide du dérivé maléique	26
Partie expérimentale	30
<i>Chapitre IV.</i> — Bromuration du dérivé maléique de l'alloocimène	34
Action d'un équivalent de NBS.	35
Etude du produit débromhydraté	35
Action de deux équivalents de NBS	38
Débromhydratation	39
Action de deux atomes de brome	41
Partie expérimentale	43
<i>Chapitre V.</i> — Aromatisation du cycle du dérivé maléique	48
Aromatisation selon la méthode de W. J. Bailey	48
Action du soufre	53
Action du charbon palladié.	54
Partie expérimentale	55

	Pages
<i>Chapitre VI. — Synthèses diéniques à partir de l'alloocimène .</i>	59
Action de l'acide fumarique.	59
Action de l'acétylène dicarboxylate de méthyle	60
Action de l'acrylamide	62
Formation de l'imide du dérivé maléique de l'alloocimène .	62
Partie expérimentale	63
CONCLUSION	65
Tableau des fréquences obtenues dans les spectres I.-R. .	68

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Moments dipolaires et structure en chimie organique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 21 mars 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

Errata

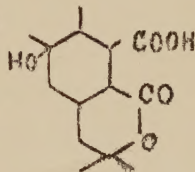
p.8- au lieu de CH_3 $\searrow$
 $\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$
 $\nearrow \text{CH}_3$

lire : CH_3 $\searrow$
 $\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$
 $\nearrow \text{C}_2\text{H}_5$

p.9- 27e ligne, au lieu de p.9, lire p.7.

p.23- tableau, au lieu de 1 2h, lire 1/2h.

p.29- ajouter formule VII :



p.43- dans le tableau, lire ainsi la formule du produit F : 2120 :

